

**Synthesen und Eigenschaften
planar fixierter und oligomerer
Polymethinfarbstoffe**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Ulf Lawrentz
aus Varel

1. Referentin:	Prof. Dr. S. Laschat
2. Referent:	Prof. Dr. C. Lambert
eingereicht am:	26. September 2002
mündliche Prüfung (Disputation) am:	09. Dezember 2002
Jahr der Veröffentlichung	2003

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

1. U. Lawrentz, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, 55, 446–450: „*Bond-length alternation in rigidized merocyanines*“.
2. W. Grahn, U. Lawrentz, K. Lukaszuk, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer, M. Schwoerer, J. Bendig, S. Helm, I. Dix, P. G. Jones, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3796, 247–256: „*Rigidized merocyanines: synthesis, linear, and nonlinear optical properties*“.
3. A. Feldner, D. Scherer, M. Welscher, T. Vogtmann, M. Schwoerer, U. Lawrentz, T. Laue, H.-H. Johannes, W. Grahn, *Nonlinear Optics* **2000**, 26, 99–106: „*Nonlinear Optical Properties of specific Polymethines: Influence of Substituent and Chain Length*“.
4. U. Lawrentz, W. Grahn, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 126–128: „*2,4-Bis[6-(2,2-dimethylpropyl)-3-ethyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-ylidene]methylcyclobutenediylum-1,3-diolate*“.
5. W. Grahn, U. Lawrentz, D. Scherer, R. Dörfler, A. Feldner, M. Schwoerer, C. Lambert, I. Dix, P. G. Jones, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4461, 33–47: „*Thienyl-bridged oligomeric squaraines of the indole series – Synthesis and optical properties*“.
6. U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, C. Klein, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1573–1590: „*Donor–Acceptor Oligoenes with a Locked all-trans Conformation: Synthesis and Linear and Nonlinear Optical Properties*“.
7. T. Dülcks, W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, M. Rittner, H.-M. Schiebel, P. Schulze, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 393–398: „*Mass Spectrometry of Oligomeric Cyani-*

nes and Squaraines of the Indole Series: Fast Atom Bombardment-Induced Chemical Reactions“.

8. D. Scherer, R. Dörfler, A. Feldner, T. Vogtmann, M. Schwoerer, U. Lawrentz, W. Grahn, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2002**, 279, 179–207: „Two-photon states in squaraine monomers and oligomers“.

Tagungsbeiträge

1. W. Grahn, H.-H. Johannes, T. Laue, U. Lawrentz, Workshop on Nonlinear-Optical Properties of Polymers and Related Topics, Universität Bayreuth, **30.06.–01.07.1997**: „Approaches to Oligomers of Polymethines and Pseudo-Ladder Polymers: Novel Materials for Cubic Nonlinear Applications“.
2. W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 2. Workshop über konjugierte Polymere und Oligomere, Blaubeuren, **02.–06.07.1997**: „Oligomere Cyanine und Quadraine“.
3. W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, 3. Fachtagung über Iminiumsalse, Stimpfach-Rechenberg, **17.–19.09.1997**: „Oligomere Cyanine und Quadraine“.
4. W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, H. Nerenz, Photonik-Symposium der Volkswagen-Stiftung, **08.–10.10.1997**, Würzburg: „Polymethine als NLO-phore“.
5. W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, M. Kröner, A. Feldner, M. Welscher, T. Fehn, M. Schwoerer, Colorchem '98, Spindleruv Mlyn, **17.–21.05.1998**: „Oligomeric Cyanines and Squaraines“.
6. U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, R. Wortmann, K. Meerholz, C. Bräuchle, I. Dix, P. G. Jones, ORCHEM '98, Bad Nauheim, **10.–12.09.1998**, Poster P92: „Rigidisierte Merocyanine – Chromophore für die Nichtlineare Optik“.

7. T. Dülcks, W. Grahn, U. Lawrentz, M. Rittner, H.-M. Schiebel, P. Schulze, 35. Diskussionsstagung der DGMS, Heidelberg, **03.–06.03.2002**, Poster P 87: „*FAB-induzierte Prozesse in kondensierter Phase: Massenspektrometrie von Quadrainen*“.

1 Einleitung	1
1.1 Nichtlineare Optik (NLO) organischer Moleküle	2
1.1.1 Grundlagen	2
1.1.2 Effekte und Anwendungen	5
1.1.3 Modelle für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	8
1.1.4 Messmethoden	14
1.1.4.1 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)	14
1.1.4.2 Entartete Vier-Wellen-Mischung (Degenerate Four Wave Mixing; DFWM)	15
1.2 Polymethine	17
1.2.1 Merocyanine	18
1.2.1.1 Fixierte Polymethine	22
1.2.2 Quadraine und Polyquadraine	23
1.2.2.1 Theorie der schwach gekoppelten Chromophore	26
2 Problemstellung	31
3 Synthese	34
3.1 Synthesen der planar fixierten (Mero)cyanine	34
3.1.1 Allgemeine Synthesemethoden	35
3.1.2 Synthesen der planar fixierten Heptamethin(mero)cyanine	38
3.1.3 Synthesen der planar fixierten Pentamethinmerocyanine	42
3.1.4 Unterschiedliche Synthesen für planar fixierte Heptamethinkettenbausteine	44
3.2 Synthesen der Quadraine	47
3.2.1 Allgemeine Synthesemethoden	48
3.2.2 Schematische Darstellung der Oligomersynthesen	50
3.2.3 Synthesen der Indoleninendgruppenvorläufer	55
3.2.4 Synthesen der Ethoxycyclobuten-1,2-dione und Hydroxycyclobuten-1,2-dione	58
3.2.5 Synthesen der Benzothiazolendgruppenvorläufer	58
3.2.6 Synthesen der monomeren Quadraine	59
3.2.7 Synthesen der oligomeren Quadraine	60

4 Eigenschaften	64
4.1 Eigenschaften der planar fixierten (Mero)cyanine	64
4.1.1 Röntgenstrukturanalysen	64
4.1.1.1 Struktur des Cyanins 15	65
4.1.1.2 Strukturen der Merocyanine 10c und 11e	69
4.1.2 Linear optische Eigenschaften	75
4.1.2.1 Variable Strukturelemente	75
4.1.2.2 Einflüsse der Molekülstruktur auf die lineare UV/Vis-Absorption	78
4.1.2.3 Solvatochromie der linearen UV/Vis-Absorption	86
4.1.2.4 Vergleich der linearen UV/Vis-Absorption mit der analoger offenkettiger Verbindungen	93
4.1.2.5 Lineare Fluoreszenz	95
4.1.3 Nichtlinear optische Eigenschaften	97
4.1.3.1 Polarisierung und Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung	97
4.1.3.2 Polarisierbarkeit dritter Ordnung	102
4.1.4 NMR-Spektroskopie	107
4.1.4.1 ¹ H NMR-Spektroskopie	107
4.1.4.1.1 Untersuchung des Octahydroanthracengerüsts des Cyanins 15	107
4.1.4.1.2 Untersuchung der Polymethinketten der (Mero)cyanine	109
4.1.4.2 ¹³ C NMR-Spektroskopie	111
4.1.4.2.1 Vergleich mit Daten analoger offenkettiger Verbindungen	112
4.1.4.2.2 Grundzustandspolarisation und chemische Verschiebungen der Polymethinkohlenstoffatome	113
4.1.4.2.3 Vergleich der Hepta- und Pentamethinmerocyanine	120
4.2 Eigenschaften der monomeren und thienylverbrückten oligomeren Quadraine	123
4.2.1 Strukturaufklärung	123
4.2.1.1 NMR Spektroskopie	123
4.2.1.2 Nachweis der regioselektiven 2,4-Disubstitution der zentralen Vierringe	126
4.2.1.3 Massenspektrometrie	128
4.2.1.4 Röntgenstrukturanalysen	131
4.2.1.4.1 Struktur des monomeren Quadrains 49g	131
4.2.1.4.2 Struktur der dimeren Endgruppenvorstufe 37	135

4.2.2 Linear optische Eigenschaften	136
4.2.2.1 Lineare UV/Vis-Absorption und -Fluoreszenz der monomeren Quadraine	136
4.2.2.2 Lineare UV/Vis-Absorption und -Fluoreszenz der oligomeren Quadraine	138
4.2.3 Nichtlinear optische Eigenschaften	143
4.2.3.1 Polarisierbarkeit dritter Ordnung	143
4.2.3.2 Vergleich mit entsprechenden Indodicarbocyaninen	146
5 Zusammenfassung	148
6 Experimenteller Teil	158
6.1 Allgemeine Angaben	158
6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	160
6.2.1.1 AAV 1 zur Synthese der Quartärsalze und der Methylenbasen	160
6.2.1.2 AAV 2 für die STILLE-Kupplungen	160
6.2.1.3 AAV 3 zur Synthese der Ethoxycyclobut-3-en-1,2-dione	161
6.2.1.4 AAV 4 zur Synthese der Hydroxycyclobut-3-en-1,2-dione	161
6.2.1.5 AAV 5 zur Synthese der Quadraine	161
6.3 Beschreibung der Versuche	162
6.3.1 Planar fixierte Heptamethin(mero)cyanine	162
6.3.1.1 Planar fixierte Heptamethinkettenbausteine	162
6.3.1.2 Planar fixierte Heptamethinmerocyanine mit Keto-Akzeptorgruppe	167
6.3.1.3 Planar fixierte Heptamethinmerocyanine mit Dicyanomethylen- oder 1,3-Diethyl-2-thioxodihydropyrimidin-4,6-dionyliden-Akzeptorgruppe	176
6.3.1.4 Ein planar fixiertes Heptamethincyanin	186
6.3.2 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine	188
6.3.2.1 Planar fixierte Pentamethinkettenbausteine	188
6.3.2.2 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine mit Keto-Akzeptorgruppe	191
6.3.2.3 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine mit Dicyanomethylen- Akzeptorgruppe	194
6.3.3 Vorstufen der substituierten und verbrückten Indoleninendgruppen	198
6.3.3.1 5-Brom-1- <i>n</i> -alkyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindole	198
6.3.3.2 Thienylsubstituierte und verbrückte 2,3,3-Trimethyl-3 <i>H</i> -indole	200

6.3.3.3 Substituierte 3-Ethoxycyclobuten-1,2-dione	208
6.3.3.4 Substituierte 3-Hydroxycyclobuten-1,2-dione	213
6.3.3.5 Vorstufen der substituierten Benzothiazolendgruppe	214
6.3.4 Monomere Quadraine	217
6.3.5 Verbrückte dimere und oligomere Quadraine	228
 7 Anhang	 238
 8 Danksagung	 252
 9 Literaturverzeichnis	 254

1 Einleitung

Die intensive Untersuchung nichtlinear optischer Eigenschaften organisch-chemischer Moleküle, die etwa Mitte der siebziger Jahre begann,^[1] hat sich zu einem weiten und interdisziplinär bearbeiteten Gebiet der aktuellen Forschung entwickelt. Neben der Grundlagenforschung stehen dabei auch mögliche technische Anwendungen auf dem Gebiet der Datenspeicherung und -verarbeitung im Blickpunkt des Interesses. Die Frage „*Is there a Role for Organic Materials in Nonlinear Optics and Photonics?*“, mit der PRASAD und REINHARDT im Jahre 1990 ihren Übersichtsartikel über grundlegende Konzepte hierfür betitelten,^[2] ist sicherlich bejaht worden. Die vergleichsweise einfache Herstellung und Verarbeitung organischer Moleküle und Polymere und vor allem die umfangreichen Variationsmöglichkeiten ihrer Struktur – und somit der Eigenschaften – bieten im Vergleich zu denen der bis dahin verwendeten anorganischen Kristalle (z.B. LiNbO_3 , BaTiO_3) viele Vorteile. Der Gedanke an das „organische Molekül als Material“ spiegelt sich auch in der zunehmend großen Zahl an Arbeiten in vergleichsweise jungen Journalen der Fachliteratur wie *Advanced Materials* (seit 1988), *Chemistry of Materials* (seit 1989) etc. wider. Dort nimmt neben der Synthese die Diskussion der Eigenschaften und ihrer möglichen technischen Nutzung breiten Raum ein.

Die Rolle des organischen Chemikers innerhalb dieses neuen Zweiges der Materialwissenschaften geht dabei über die des reinen Synthetikers hinaus. Neben der Optimierung der Materialeigenschaften, die direkt mit den Anforderungen einer technischen Anwendung verknüpft sind (z.B. Löslichkeit, Glasstemperatur, Polymeranbindungsfähigkeit etc.), eröffnet die Suche nach den detaillierten Beziehungen zwischen chemischer Struktur und optischen Eigenschaften nach wie vor ein interessantes Feld. Die bestehenden Modelle für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden laufend durch neue experimentelle und/oder theoretische Arbeiten erweitert. Auf diese Weise werden Wege zu neuen Molekülen mit gesteigerten oder möglichst optimierten nichtlinear optischen Eigenschaften aufgezeigt. Es ist die Aufgabe des Chemikers, diese durch physikalische Parameter (z.B. optische Anregungswellenlängen, Übergangsdipolmomente etc.) ausgedrückten Modelle zunächst in chemische Strukturen zu „übersetzen“ und diese anschließend zu synthetisieren.

1.1 Nichtlineare Optik (NLO) organischer Moleküle

Umfassende Beschreibungen des nichtlinear optischen Verhaltens der Materie finden sich in Büchern und zahlreichen Übersichtsartikeln.^[3] Die folgenden Abschnitte enthalten kurze Darstellungen derjenigen Effekte und physikalischen Größen, die im Zusammenhang dieser Arbeit von Bedeutung sind sowie der zu ihrer Bestimmung verwendeten Meßmethoden.

1.1.1 Grundlagen

Nichtlineare Optik befaßt sich mit der Wechselwirkung eines (oder mehrerer) elektromagnetischer Felder mit Materie, aufgrund dessen (oder derer) ein neues, vom ursprünglich einwirkenden unterschiedliches Feld entsteht. Dieses einwirkende Feld kann *Licht* sein. Der Anteil der magnetischen Feldkomponente ist bei den hier betrachteten diamagnetischen Verbindungen vernachlässigbar. Die Komponente des alternierenden elektrischen Feldes jedoch führt zu einer Polarisierung der geladenen Teilchen innerhalb der Materie. Bei Frequenzen des sichtbaren bzw. nahen IR-Bereichs sind lediglich die Elektronen der Moleküle in der Lage, dem oszillierenden Feld zu folgen. Hierbei lassen sich π -Elektronen bedeutend leichter polarisieren als σ -Elektronen. Dies zeigt bereits die Bedeutung von organischen Molekülen mit ausgedehnten, ungesättigten Strukturen wie konjugierten C=C-Doppelbindungen in Oligoenen oder Aromaten innerhalb der NLO.

Ist die elektrische Feldstärke des einwirkenden Lichts klein im Vergleich zu denen interatomarer Verhältnisse (10^7 V m^{-1}), hängt die resultierende Polarisierung P (eine vektorielle Größe) des makroskopischen Stoffs linear von der elektrischen Feldstärke E ab (Gl. (1)):

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E . \quad (1)$$

Hierin sind ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\chi^{(1)}$ die elektrische Suszeptibilität erster Ordnung (ein Tensor zweiter Ordnung). Die makroskopische Polarisierung entsteht durch vektorielle Addition der induzierten Dipolmomente p innerhalb der Einzelmoleküle (Gl. (2)):

$$p = \alpha \cdot E , \quad (2)$$

wobei α die molekulare Polarisierbarkeit erster Ordnung und E hier das lokale, am Einzelmolekül angreifende elektrische Feld (s.u.) darstellen.

Bei höheren elektrischen Feldstärken – etwa bei der Einwirkung von Laserlicht – weicht die beobachtbare Polarisierung vom linearen Verhalten in Gl. (1) ab. Die Anharmonizität der erzwungenen Schwingung der geladenen Teilchen des Mediums und damit der Polarisierung wird durch zusätzliche Terme in einem Potenzgesetz ausgedrückt. Die Richtungsabhängigkeit der Suszeptibilitäten wird in dieser vereinfachten Schreibweise jedoch nicht berücksichtigt (Gl. (3)):

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)}:EE + \chi^{(3)}:EEE + \dots) . \quad (3)$$

Die elektrischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung ($\chi^{(n)}$) sind dabei Tensoren $(n+1)$ -ter Ordnung. Die Größe der Suszeptibilitäten nimmt mit steigender Ordnung rasch ab ($\chi^{(1)} : \chi^{(2)} : \chi^{(3)} \approx 1 : 10^{-8} : 10^{-16}$), wodurch verständlich wird, daß der nichtlineare Charakter von P erst bei Verwendung starker Felder beobachtbar wird.

Für das induzierte molekulare Dipolmoment entlang nur einer Richtung (vorzugsweise der Molekülachse) wird der Ausdruck in Gl. (4) erhalten:

$$P = \alpha \cdot E + \frac{1}{2!} \beta:EE + \frac{1}{3!} \gamma:EEE + \dots . \quad (4)$$

Hierin sind β und γ die molekularen Polarisierbarkeiten zweiter bzw. dritter Ordnung (oder erste bzw. zweite Hyperpolarisierbarkeit) und E wiederum das lokale Feld. Die Polarisierbarkeiten sind komplexe Größen, d.h. sie setzen sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen, auf deren unterschiedliche Beiträge später eingegangen wird.

Die Polarisierung eines zentrosymmetrischen Mediums durch ein Feld positiven Vorzeichens ($P(+E)$) wird vom Betrag her genauso groß sein wie die durch ein Feld negativen Vorzeichens ($P(-E)$), allerdings in die umgekehrte Richtung weisen. Aus dem „quadratischen“ Zusammenhang zwischen β und E innerhalb des zweiten Terms von Gl. (4) folgt jedoch, daß die Polarisierungen durch beide Felder gleichsinnig werden ($\beta: +E+E = \beta: -E-E$). Dies kann nur durch die Bedingung $\beta = 0$ erfüllt werden. Hieraus wird einsichtig, daß in solchen Medien die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung bzw. alle Polarisierbarkeiten gerader Ordnungen verschwinden. Nichtzentrosymmetrische Medien dagegen werden in einer der

beiden Feldrichtungen leichter polarisierbar sein als in der anderen: $(P(+E)) \neq (P(-E))$. Auf molekularer Ebene gilt dies besonders für mit elektronenschiebenden (Donor-) und elektronenziehenden (Akzeptor-) Gruppen substituierte konjugierte Systeme, deren π -Elektronen bevorzugt von der Donor- zur Akzeptorseite verschoben (bzw. besser: polarisiert) werden können.

Bei der Untersuchung von NLO-Eigenschaften ist zunächst nur die Suszeptibilität n -ter Ordnung ($\chi^{(n)}$) des makroskopischen Mediums – z.B. einer Lösung der Substanz in einem Lösungsmittel – experimentell zugänglich. Wesentlich aussagekräftiger sind jedoch die entsprechenden molekularen Polarisierbarkeiten ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). Die Verknüpfung beider Größen hängt von der Art des Experiments und somit von der Stärke des verwendeten Feldes (d.h. des Laserlichts) ab. Bezogen auf dieses Feld liefert das Experiment zunächst die *effektive* Polarisierbarkeit n -ter Ordnung.

Der Unterschied zwischen dem äußeren, durch das Experiment bestimmten Feld und dem lokalen Feld, der auf das gelöste Molekül wirkt, kann auf die dielektrische Abschirmung durch das Lösungsmittel zurückgeführt werden. Für die Zusammenhänge zwischen Suszeptibilitäten und molekularen Polarisierbarkeiten gelten Gl. (5)–(7):^[4]

$$\chi^{(1)} = N \cdot \alpha \cdot f(\varpi), \quad (5)$$

$$\chi^{(2)} = N \cdot \beta \cdot f(\varpi_1) \cdot f(\varpi_2), \quad (6)$$

$$\chi^{(3)} = N \cdot \gamma \cdot f(\varpi_1) \cdot f(\varpi_2) \cdot f(\varpi_3). \quad (7)$$

Hierin sind N die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit und f ein Faktor, der die Stärke des lokalen Feldes bei der Frequenz ω_n angibt. Nach LORENTZ und LORENZ gilt für die Feldfaktoren Gl. (8):

$$f = \frac{n^2(\varpi) + 2}{3}, \quad (8)$$

wobei n den Brechungsindex der Lösung bei der experimentell vorgegebenen Frequenz ω darstellt.

Dieses weit verbreitete Verfahren läßt jedoch die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und dem umgebenden Lösungsmittel außer acht. Das permanente Dipolmoment eines Moleküls induziert in dem ihn umgebenden Medium ein statisches Reaktionsfeld, das auf das Molekül zurückwirkt und seine Polarisierbarkeit beeinflusst (zur Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von äußeren Feldern s. Kap. 1.1.3). Das lokale Feld setzt sich nach WORTMANN und BISHOP^[5] aus dem makroskopischen (äußeren) und dem Reaktionsfeld zusammen, das für jedes untersuchte Molekül eine spezifische Größe darstellt. Die Ermittlung der individuellen Korrekturfaktoren, die u.a. von der Molekülgröße und der Natur des Lösungsmittels abhängen, stellt selbst bereits ein erhebliches Problem dar (s. Lit.^[6]).

1.1.2 Effekte und Anwendungen

Die Anzahl nichtlinear optischer Effekte ist sehr groß.^[4] Hervorgerufen wird die Verschiedenartigkeit durch die unterschiedlichen Typen der Wechselwirkungen zwischen den Feldkomponenten. Diese werden durch sogenannte Frequenzargumente angegeben, die das resultierende Feld und die einwirkenden Felder charakterisieren. So erfolgt beispielsweise die Angabe der Suszeptibilität für den Effekt der Frequenzverdopplung (ein Effekt zweiter Ordnung) in der Form $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$, wobei (-2ω) die verdoppelte Frequenz des erzeugten Lichts und (ω) jeweils die (ursprüngliche) Frequenz des einwirkenden Lichts darstellen. Tabelle 1 enthält Angaben zu einigen vor dem Hintergrund dieser Arbeit bedeutsamen Suszeptibilitäten sowie den daraus resultierenden Effekten.

Tabelle 1: Auswahl elektrischer Suszeptibilitäten zweiter und dritter Ordnung, Frequenzargumente, resultierende Effekte und mögliche Anwendungen.

Suszeptibilität	Effekt	Anwendung
$\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdopplung	Konversion von Laserlicht
$\chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$	elektrooptischer Effekt (POCKELS-Effekt)	elektrooptische Modulatoren
$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdreifachung	Konversion von Laserlicht
$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$	entartete Vier-Wellen- Mischung	Bildverarbeitung
$\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega_a, \omega_b, \omega_b, -\omega_b)$	Zwei-Photonenabsorption	Zwei-Photonenmikroskopie

Bei der Frequenzverdopplung des eingestrahnten Lichts setzt sich die nicht-sinusförmige resultierende Schwingung der nichtlinearen Polarisationsantwort des Mediums aus einem Anteil mit der Frequenz des eingestrahnten Lichts (ω), einem gleichgerichteten Anteil ($\omega = 0$) sowie einem frequenzverdoppelten Anteil (2ω) zusammen. (Für die Frequenzverdreifachung gilt vergleichbares.)

Der POCKELS-Effekt beschreibt die Änderung des Brechungsindex eines Mediums unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Gleichstromfeldes. Sehr einfach ausgedrückt eröffnet er die technische Möglichkeit, Licht als Träger von Information mit Hilfe von Elektrizität zu „schalten“.

Die entartete Vier-Wellen-Mischung beschreibt ebenfalls eine Beeinflussung des Brechungsindex des Mediums. Allerdings wird diese im Gegensatz zum POCKELS-Effekt durch ein elektrisches Wechselfeld (z.B. Licht) verursacht. Die Möglichkeit „Licht mit Licht zu schalten“ bildet die Grundlage für ein „*all optical switching*“.

Der Imaginärteil von γ ist verantwortlich für die Fähigkeit des Mediums, zwei Photonen simultan zu absorbieren. Dies eröffnet die Möglichkeit, energetisch relativ hoch liegende Zustände eines Mediums (bzw. Moleküls) mit vergleichsweise energieärmer Strahlung zu erreichen. Zum anderen hängt die Rate der Zwei-Photonenabsorption quadratisch von der Intensität der eingestrahnten Strahlung ab und nicht nur linear wie beim Ein-Photonenprozess. Eine vielversprechende Anwendung liegt in der medizinischen Zwei-Photonenmikroskopie, bei der die verwendeten Wellenlängen zwischen der Absorption des Gewebes (> 650 nm) und den Obertonabsorptionsfrequenzen des Wassers (< 1000 nm) liegen müssen.^[7] Im Umkehrschluß stellt die genaue Kenntnis der Energien der Zwei-Photonenzustände des untersuchten Mediums und ihrer möglichen Beteiligung an nichtlinear optischen Prozessen dritter Ordnung einen Schlüssel zum tieferen Verständnis dar.

Eine interessante Verknüpfung linearer und nichtlinearer Polarisierbarkeit wird beim photorefraktiven Effekt (PR-Effekt) in organischen Polymeren beobachtet. Durch verschiedene Prozesse wird nach dem Bestrahlen mit zwei interferierenden Laserstrahlen („Schreibprozess“) eine periodische Ladungsverteilung erzeugt (ein sog. Raum-Ladungsfeld). Aufgrund des POCKELS-Effekts wird durch die im Polymer enthaltenen, bezüglich β NLO-aktiven Moleküle eine ebenfalls periodische und dauerhafte (aber reversible) Verteilung von Bereichen unterschiedlicher Brechungsindices erzeugt. Diese ist gegenüber dem Raum-Ladungsfeld phasenverschoben. Die derart eingeschriebene Information kann später anhand ihrer Auswirkungen auf einen „Lesestrahl“ ausgelesen werden.^[8] Zur Erzeugung der Brechungsindexmodulation wurden daher zunächst ausschließlich Moleküle mit großen β -Werten

verwendet. Jüngere Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß die große Effizienz einiger Materialien nicht allein anhand des Pockels-Effekts erklärt werden kann. Eine Reorientierung der Moleküle im Raum-Ladungsfeld ruft zusätzlich den Effekt der Doppelbrechung hervor (sog. „*orientational enhancement effect*“).^[9] Verantwortlich hierfür ist die Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung ($\delta\alpha$) entlang und senkrecht zur Molekülachse ($\delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$). Eine exakte Formulierung der beteiligten Prozesse, die auf Pockels- und Kerr-Effekt zurückzuführen sind, findet sich in der Literatur.^[10]

Zur quantitativen Beurteilung einer NLO-aktiven Substanz für eine bestimmte Anwendung ist demnach zunächst die genaue Kenntnis des zugrundeliegenden NLO-Effekts und der dafür erforderlichen Polarisierbarkeit notwendig. Die Werte für die molekulare Polarisierbarkeit werden jedoch durch die Größe des Moleküls relativiert, da der Effekt hervorruftende makroskopische optische Suszeptibilität von der Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit abhängt (s. Kap. 1.1.1, Gl. (5)–(7)).

Für eine Verwendung in elektrooptischen Modulatoren unter Ausnutzung des Pockels-Effekts können Substanzen durch eine entsprechende Gütezahl („*figure-of-merit*“, FOM) beurteilt werden (Gl. (9)):^[11]

$$F_0^{\text{Pockels}} = \frac{\mu_g \beta_0}{M}, \quad (9)$$

wobei M die molare Masse (als Näherung für die räumliche Größe) des Moleküls angibt.¹

Der Verknüpfung der Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung bei der Entstehung des PR-Effekts wird in der sog. „Kerr-Gütezahl“ Rechnung getragen (Gl. (10)):^[10,12]

$$F_0^{\text{Kerr}} = \frac{1}{M} \left[9\mu_g \beta_0 + \frac{2\mu_g^2 \delta\alpha_0}{(kT)} \right]. \quad (10)$$

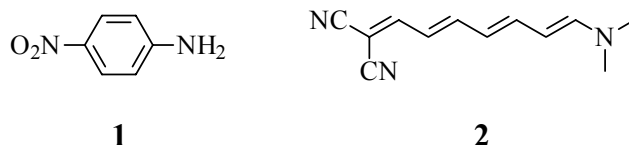
Abschließend sei die Notwendigkeit der Transparenz des Materials in einem durch die Anwendung vorgegebenen Frequenzbereich erwähnt. So darf z.B. ein Material für die Frequenzvervielfachung in dem Bereich der neu generierten Wellenlänge keine Absorption aufweisen. Hierdurch sind dem Moleküldesign Grenzen gesetzt (Effizienz-Transparenz-Problem).

¹ Zur Bedeutung der Indices „0“ der Polarisierbarkeiten α und β s. Kap. 1.1.3.

1.1.3 Modelle für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Die lineare Polarisierbarkeit α läßt sich anhand von Gl. (2) sehr anschaulich als Maß dafür verstehen, wie leicht die Elektronen in einem Molekül verschiebbar sind. α enthält in seinem Realteil den Brechungsindex und im Imaginärteil den Absorptionsquerschnitt des Moleküls für ein Photon. Letzterer ist mit dem geläufigeren molaren Extinktionskoeffizienten verbunden.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits auf die Bedeutung konjugierter π -Elektronensysteme und sogenannter Donor (D-)² und Akzeptorgruppen (A-) hingewiesen. In linearen, eindimensionalen, konjugierten D/A-Systemen (s. Schema 1) wie *p*-Nitroanilin (**1**) oder dem Merocyanin **2** (zur Erläuterung des Merocyanin-Begriffs s. Kap. 1.2) ist die elektronische Polarisierbarkeit entlang der Molekülachse (D—A; willkürlich als z-Achse eines Koordinatensystems bezeichnet) am stärksten.



Schema 1: Typische eindimensionale D/A-Systeme.

Hieraus wird verständlich, daß bei einem in Richtung der z-Achse einwirkenden äußeren Feld nur diejenige der (insgesamt 27) Tensorkomponenten von β den größten Beitrag zur Polarisierung leisten wird, dessen drei Feldkomponenten ebenfalls in z-Richtung projiziert sind.

Eine elegante Verknüpfung von den bislang erläuterten chemischen Strukturmerkmalen mit der nichtlinear optischen Polarisierung wurde von OUDAR und CHEMLA in einem Zwei-Niveau-Modell vorgenommen.^[13] Sie weisen dabei (virtuell) elektronisch angeregten Zuständen eine besondere Rolle zu. Der mit Abstand wichtigste derart beteiligte Zustand für Moleküle des gezeigten Typs wird dabei durch eine „charge-transfer“ (CT) Wechselwirkung zwischen der Donor- und der Akzeptorgruppe hervorgerufen. Im Gegensatz zur „echten“ Lichtabsorption werden die Elektronen bei dieser nichtresonanten Wechselwirkung lediglich „polarisiert“; ein tatsächlicher Ladungsübergang findet nicht statt.^[14] Dieser virtuelle Über-

² Die Abkürzung „D“ für die Donorgruppe ist in der Literatur gebräuchlich und wird daher im Text der einleitenden Kapitel benutzt. Innerhalb von Strukturformeln wird jedoch die Schreibweise „Do“ vorgezogen, um Verwechslungen mit Deuterium auszuschließen.

gang vom Grundzustand g in den angeregten Zustand a ist durch die Übergangsenergie ΔE_{ag} (Anregungswellenlänge), das Übergangsdipolmoment μ_{ag} sowie die Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ charakterisiert (s. Abb. 1).

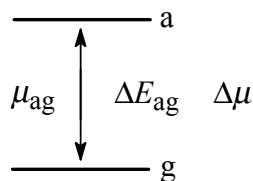


Abb. 1: Am Zwei-Niveau-Modell beteiligte Größen.

Zusätzlich muß beachtet werden, daß die molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung in zwei Beiträge aufgeteilt ist (s. Gl. (11)):

$$\beta = \beta_{\text{add}} + \beta_{\text{ct}}. \quad (11)$$

Hierin stellt β_{add} den sogenannten „additiven“ Beitrag dar, der die durch die Substituenten innerhalb des π -Systems hervorgerufene Asymmetrie wiedergibt und β_{ct} den Anteil des o.a. „charge-transfers“.

Für ausgedehnte D/A-Systeme wie **2** (s. Schema 1) ist die Energie zur Anregung des CT-Zustandes deutlich geringer als die anderer angeregter Zustände, so daß β überwiegend von β_{ct} bestimmt wird. Zwischen β und den in Abb. 1 erläuterten Größen des Zwei-Niveau-Modells besteht folgender Zusammenhang (Gl. (12)):

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu \cdot (\mu_{ag})^2}{(\Delta E_{ag})^2} \quad (12)$$

Demnach sollten Moleküle mit großer Dipolmomentänderung bei der optischen Anregung und starkem Übergangsdipolmoment (d.h. einem sehr stark erlaubten Übergang) sowie kleiner Anregungsenergie des CT-Zustands (d.h. langwelliger Absorption) große β -Werte aufweisen.

Bereits zu einer einfachen Beschreibung der Polarisierbarkeit dritter Ordnung γ ist die Berücksichtigung zumindest eines weiteren, elektronisch angeregten Zustandes a' erforderlich, der durch Absorption von zwei Photonen erreicht werden kann.^[15] Dazu werden neben den bereits für das Zwei-Niveau-Modell eingeführten Größen zusätzlich das Übergangsdipolmoment $\mu_{ag'}$ und die Übergangsenergie $\Delta E_{ag'}$ benötigt.

polmoment $\mu_{a'a}$ zwischen dem ersten angeregten Zustand (a) und dem Zwei-Photonen-Zustand (a') sowie die entsprechende Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen ($\Delta E_{a'a}$) erforderlich.

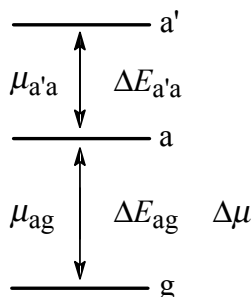


Abb. 2: Am Drei-Niveau-Modell beteiligte Größen.

So läßt sich γ in Abhängigkeit von drei Beiträgen ausdrücken (Gl. (13)):

$$\gamma \propto -\frac{(\mu_{ag})^4}{(\Delta E_{ag})^3} + \frac{(\Delta\mu)^2(\mu_{ag})^2}{(\Delta E_{ag})^3} + \frac{(\mu_{ag})^2(\mu_{a'a})^2}{(\Delta E_{ag})^2(\Delta E_{a'a})} \quad (13)$$

oder in vereinfachter Form (Gl. (14)):

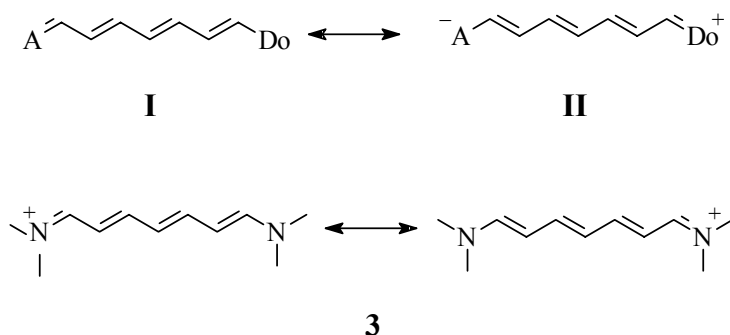
$$\gamma \propto \gamma_{\text{neg}} + \gamma_{\text{dip}} + \gamma_{\text{tp}} \quad (14)$$

Der negative Term (γ_{neg}) berücksichtigt die Parameter der linearen (Ein-Photonen) Lichtabsorption und der Zwei-Photonen Term (γ_{tp}) die des Zwei-Photonenprozesses. Der dipolare Term (γ_{dip}) beinhaltet die Änderung des Dipolmoments im Zuge der optischen Anregung. Wird die Beschreibung auf den negativen und den dipolaren Term beschränkt, wird ein Zwei-Niveau-Modell für γ erhalten, bei dem neben dem Grundzustand nur der erste angeregte Zustand berücksichtigt wird. Bedeutsam ist, daß der negative Beitrag von γ_{neg} und der positive von γ_{dip} miteinander konkurrieren und sich einerseits teilweise kompensieren können, was zu betragsmäßig kleinen positiven oder negativen γ -Werten führt. Andererseits wird für Moleküle mit verschwindender Dipolmomentänderung (s. u.) γ ausschließlich von γ_{neg} bestimmt und sollte somit große, negative Werte annehmen. Die relativen Größen dieser beiden Terme

und des – im Falle eines Drei-Niveau-Modells – dritten, ebenfalls positiven γ_{tp} -Terms bestimmen demnach Vorzeichen und Größe von γ .

Die genannten Modelle, die neben dem elektronischen Grundzustand lediglich einen bzw. zwei elektronisch angeregte Zustände berücksichtigen, stellen letztlich eine starke Vereinfachung dar. Sie bieten aber den Vorteil, daß die betrachteten Größen der entsprechenden Zustände noch verhältnismäßig leicht experimentell zugänglich sind (s. Kap. 1.1.4). Quantenmechanische Rechenmethoden beziehen eine wesentlich größere Anzahl angeregter Zustände (20–50) ein, um zu konvergierten Werten für die Polarisierbarkeiten n-ter Ordnung zu gelangen („*sum-over-states*“ Methode).^[16]

Über D/A-Systeme unterschiedlicher Kettenlänge und mit unterschiedlich stark elektronenziehenden bzw. -schiebenden Endgruppen sind bereits zahlreiche theoretischer Arbeiten veröffentlicht worden, z.B. Lit.^[17] Der elektronische Grund- und erste angeregte Zustand eines solchen Moleküls können jeweils als eine Mischung einer neutralen (**I**) und einer ladungsgetretennten mesomeren Grenzstruktur (**II**) angesehen werden (s. Schema 2). Zunehmende „Stärke“ der Endgruppen führt zu einer Polarisierung des Grundzustandes, d.h. zu einer Erhöhung des Anteils von **II**.



Schema 2: Neutrale (**I**) und ladungsgetretennte (**II**) mesomere Grenzstrukturen eines D/A-Systems; ein symmetrisches Polymethin (**3**).

Die unsymmetrische Verteilung der π -Elektronen in Molekülen, deren Grundzustand überwiegend durch eine der beiden Grenzstrukturen **I** oder **II** beschrieben werden kann, wird sich bei der optischen Anregung symmetrisieren. So erfahren neutrale Moleküle (mit einem Grundzustand der Form **I**) bei Lichtanregung aufgrund des CT-Charakters eine deutliche Vergrößerung des Dipolmoments ($\Delta\mu$), d.h. der erste elektronisch angeregte Zustand entspricht mehr der Form **II**. Im Umkehrschluß kommt es bei Molekülen mit ladungsgetretenntem

Grundzustand bei der Anregung zu einem „*back-charge-transfer*“ – und somit zu einer Verminderung des Dipolmoments. Beiden Prozessen gemein ist eine starke Änderung der Molekülgeometrie, die zu sehr breiten Absorptionsbanden führt.

Die Situation, in der der Grundzustand eines D/A-Systems soweit polarisiert ist, daß beide Grenzformen gleichen Anteil besitzen (sogenanntes „Cyanin-Limit“), kann mit den Verhältnissen in symmetrischen Polymethinen verglichen werden, bei denen beide mesomeren Formen identisch sind (s. Schema 2, **3**). (An dieser Stelle soll die chemische Struktur zunächst auf „abstrakte“ D/A-Systeme beschränkt bleiben. Die Übertragung auf reale Strukturen erfolgt in Kap. 1.2). An die Stelle der o.a. CT-Prozesse tritt hier eine „*charge-resonance*“, bei der die alternierende Ladungsverteilung (s. Kap. 1.2.1) entlang der konjugierten Kette im angeregten Zustand invertiert ist. Das verschwindende $\Delta\mu$ und damit die unveränderte Molekülgeometrie im Anregungszustand äußert sich in scharfen Absorptionsbanden (0–0-Übergang mit vibronischen Seitenbanden).

Die Polarisation des Grundzustandes ist nicht nur von den relativen Stärken der Donor- und Akzeptorgruppen und von der Länge der sie verbindenden konjugierten Kette, sondern auch von der Polarität des umgebenden Mediums bestimmt. Eine stark polare Umgebung – etwa ein externes elektrisches Feld oder ein polares Lösungsmittel – wird die polare Form des Grundzustandes besser stabilisieren und somit ihren Beitrag erhöhen. Bei gegebener chemischer Struktur sind die optischen Eigenschaften eines Moleküls also durchaus variabel!

Quantitative Beschreibungen für das Ausmaß der Grundzustandspolarisation auf der Grundlage des Zwei-Niveau-Modells sind durch die Parameter MIX^[18] und den Resonanzparameter $c^{2[10,19]}$ möglich. Diese beiden Parameter sind recht ähnlich und über experimentell zugängliche Größen bestimmbar. Für den Resonanzparameter gilt Gl. (15):

$$c^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \Delta\mu (4\mu_{\text{ag}}^2 + \Delta\mu^2)^{-\frac{1}{2}} \right]. \quad (15)$$

Für Moleküle, deren Grundzustand ausschließlich durch die neutrale Form **I** beschrieben werden kann, gilt $c^2 \approx 0$, für Zwitterionen **II** ist $c^2 \approx 1$ und im „Cyanin-Limit“ gilt $c^2 \approx 0.5$. (Eine Übersicht findet sich bei WOLFF und WORTMANN.^[20])

Daneben ist die maximale hypothetische Dipoldifferenz ($\Delta\mu_{\text{max}}$) von Bedeutung. Sie beschreibt die Dipoldifferenz zwischen den reinen neutralen bzw. ladungstrennten Formen des Moleküls. Da die Dipoldifferenz proportional zu der Distanz ist, über die die Ladungen

im Zuge der optischen Anregung getrennt werden, ist $\Delta\mu_{\max}$ als Maß für die effektive CT-Länge des Moleküls anzusehen. Es gilt Gl. (16):

$$\Delta\mu_{\max} = \frac{\Delta\mu}{(1 - 2c^2)} \quad (16)$$

Die Abhängigkeit der Polarisierbarkeiten n-ter Ordnung von der Grundzustandspolarisation ist in Abb. 3 skizziert.

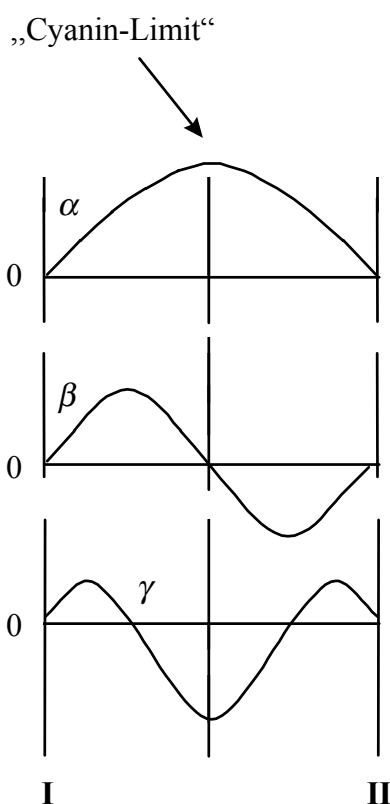


Abb. 3: Abhängigkeit der Polarisierbarkeiten erster (α), zweiter (β) und dritter Ordnung (γ) von der Grundzustandspolarisation eines D/A-Systems; für **I** und **II** s. Schema 2.

Die Polarisierbarkeit erster Ordnung (α) durchläuft im „Cyanin-Limit“ ein Maximum, wohingegen sie für die „reinen“ Grenzformen minimal wird. β nimmt im „Cyanin-Limit“ den Wert Null an und durchläuft etwa in der Mitte zwischen „Cyanin-Limit“ und der neutralen (ladungstrennten) Form ein positives (negatives) Maximum. γ weist in der Nähe der Maxi-

ma von β jeweils ein positives Maximum sowie ein vom Betrag her größeres negatives Maximum im „Cyanin-Limit“ auf. Der o.a. Einfluß der Umgebungspolarität auf die Grundzustandspolarisation führt dazu, daß für die Polarisierbarkeiten eines Moleküls je nach Meßbedingungen sehr verschiedene Werte erhalten werden.

Im bisher gezeigten Bild der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden zur Beschreibung (und Berechnung) der Polarisierbarkeiten die Frequenz des einwirkenden Feldes als Null vorausgesetzt, womit sog. statische Polarisierbarkeiten erhalten werden und jede resonante Anregung von Ein- oder Zwei-Photonenzuständen ausgeschlossen ist. Zusätzlich beschränkt es sich ausschließlich auf Beiträge der elektronischen Polarisierbarkeiten. Ein möglicher Beitrag von auf Molekülschwingungen beruhenden, sog. vibronischen Polarisierbarkeiten wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Untersuchung ihres Einflusses ist ein vergleichsweise junger Zweig der Forschung.^[21]

1.1.4 Messmethoden

Für die Messung der Polarisierbarkeiten unterschiedlicher Ordnungen existieren eine Vielzahl experimenteller Methoden. Von großer Bedeutung für die Bestimmung von β sind die Verfahren *Electric Field Induced Second Harmonic Generation* (EFISH)^[22] und *Hyper Raleigh Scattering* (HRS).^[23] Für γ findet u.a. *Third Harmonic Generation* (THG) Verwendung.^[24] Da die genannten Verfahren jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet worden sind, soll hier lediglich auf die Literatur verwiesen werden. Gleiches gilt für Methoden zur Bestimmung der Dipolmomente im elektronischen Grundzustand^[25] und ersten elektronischen Anregungszustand.^[26]

1.1.4.1 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)^[27]

Nach dem Zwei-Niveau-Modell (s. Kap. 1.1.3) können für relativ kleine eindimensionale D/A-Systeme die statischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung aus den dort beschriebenen Parametern in guter Näherung erhalten werden (Gl. (17) und (18)).^[28] Die in dieser Arbeit präsentierten Werte entsprechen der TAYLOR-Reihen-Konvention.^[29]

$$\alpha_0 = \frac{2(\mu_{\text{ag}})^2 \lambda_{\text{ag}}}{(hc)}, \quad (17)$$

$$\beta_0 = \frac{6(\mu_{\text{ag}})^2 \Delta\mu(\lambda_{\text{ag}})^2}{(hc)^2}. \quad (18)$$

Die Absorptionswellenlänge (λ_{ag}) und das Übergangsdipolmoment (μ_{ag}) können dazu direkt bzw. durch Integration aus dem Absorptionsspektrum erhalten werden. Die Dipoldifferenz zwischen dem ersten elektronisch angeregten und dem Grundzustand ($\Delta\mu$) wird aus elektrooptischen Absorptionsmessungen ermittelt. Hierbei werden Absorptionsspektren einer Lösung der zu untersuchenden Substanz unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes mit linear bzw. orthogonal zur Feldrichtung polarisiertem Licht aufgenommen. Dipolare Moleküle werden sich im externen elektrischen Feld ausrichten. Für den Fall, daß das Grundzustandsdipolmoment (μ_{g}) und μ_{ag} parallel ausgerichtet sind, wird bei Verwendung von parallel (orthogonal) zum Feld polarisiertem Licht ein größerer (kleinerer) molarer Extinktionskoeffizient beobachtet als ohne den Einfluß des externen Feldes (positiver bzw. negativer Elektrodichroismus). Zusätzlich ist die Lage des Absorptionsmaximums für parallel polarisiertes Licht feldabhängig. Im Falle einer Erhöhung des Dipolmoments im Zuge der optischen Anregung ist das Maximum relativ zu dem eines feldfreien Spektrums bathochrom verschoben. Letztlich werden die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand durch eine Bandenformanalyse der Spektren erhalten. Die experimentellen Fehler liegen dabei unter 5 %. Detailliertere Darstellungen finden sich in den Arbeiten von LUKASZUK und KLEIN.^[30,31]

1.1.4.2 Entartete Vier-Wellen-Mischung (Degenerate Four Wave Mixing; DFWM)^[24]

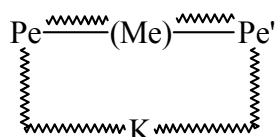
Diese Meßmethode liefert als Meßsignal den Tensor der Polarisierbarkeit dritter Ordnung $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$. Dieser ist direkt für die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex' eines Mediums verantwortlich. Die Bestimmung von γ_{DFWM} ermöglicht demnach eine unmittelbare Aussage über die Tauglichkeit eines Materials für ein „*all optical switching*“ (s. Kap. 1.1.2, Tabelle 1). Experimentell werden zwei sogenannte „Pumpstrahlen“ gleicher Frequenz (hier: 1064 nm) aber unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung in die Probe eingestrahlt. Sie erzeugen dort durch Interferenz ein Gitter, an dem ein dritter „Probestrahl“ derselben Frequenz gebeugt wird. Aus der Intensität des dadurch erhaltenen „Signalstrahls“ kann zunächst $|\chi^{(3)}|$ und durch

entsprechende Feldkorrekturen (s. Kap. 1.1.1) γ ermittelt werden. Die in dieser Arbeit präsentierten Werte wurden auf das Lösungsmittel referenziert. Verwendung fand hierfür der von HO und ALFANO durch DFWM bei 1064 nm erhaltene Wert für CHCl_3 von $\chi^{(3)} = 6.24 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$.^[32] Neben dem Betrag der Suszeptibilität dritter Ordnung von CHCl_3 ist dazu auch das Vorzeichen bei der verwendeten Meßfrequenz bedeutsam und wird als positiv definiert (vgl. dazu die Anmerkungen in Lit.^[6]).

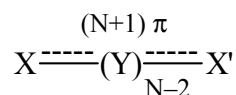
Beachtet werden muß jedoch, daß Ein- und Zwei-Photonenresonanzen sowie Beiträge der vibronischen Polarisierbarkeit dritter Ordnung vom DFWM-Experiment miterfaßt werden. Damit ist die entartete Vier-Wellen-Mischung keine verlässliche Methode, um die rein statische elektronische Polarisierbarkeit dritter Ordnung zu ermitteln. Sie steht aber in direktem Bezug zur Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex' (s.o.), und es ist für eine mögliche Anwendung letztlich unerheblich, welchen Ursprung γ hat. Für weitere Erläuterungen wird auf die Arbeiten von FELDNER und WELSCHER verwiesen.^[6,33]

1.2 Polymethine

Die Suche nach Modellen für die Beziehungen zwischen der molekularen Struktur (organischer) Substanzen und ihren optischen Eigenschaften entstand nicht erst bei der Untersuchung der optischen Nichtlinearität. Zur Erklärung des Phänomens der „Farbigkeit“ organischer Moleküle wurden seit dem letzten Viertel des 19. Jahrhunderts zahlreiche Theorien entwickelt. Eine diesbezügliche Übersicht findet sich bei DÄHNE.^[34] Unter den zahlreichen verschiedenen Typen organischer Farbstoffe nehmen die Polymethine eine besondere Rolle ein. Die erste systematische Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Farbstoffklasse ist auf die Arbeit von KÖNIG aus dem Jahre 1926 zurückzuführen.^[35]



III



IV

Pe, Pe' = Perichrom

Me = Mesochrom

K = Konjugens

X, X' = Kettenendatome (elektronegativer als C)

Y = Polymethineinheit ($-\text{CR}=$; R = z.B. H,

Alkyl)

Schema 3: Zur Definition der Polymethine im engeren Sinne nach KÖNIG (III) und DÄHNE (IV).

Nach KÖNIG besteht ein Polymethin aus einer beliebig substituierten Polymethinkette mit einer ungeraden Anzahl von „ $-\text{CH}=$ “ bzw. „ $-\text{CR}=$ “-Einheiten – dem *Mesochrom* Me (s. Schema 3, III). An den Kettenenden sitzen zwei *Perichrome* Pe, Pe', die identisch oder verschieden sein können. Je nach Art der Perichrome³ werden neutrale, anionische oder kationische Polymethine erhalten. Im Falle von geladenen Spezies wird ein Gegenion (ein sogenanntes *Konjugens*) erforderlich, das für Ladungsausgleich und Konjugation zwischen den Perichromen sorgt. Das durch die Wellenlinie symbolisierte „System fließender heteropolarer

³ Auf eine genauere Erläuterung des Perichrombegriffs nach KÖNIG soll an dieser Stelle verzichtet und auf die nachfolgenden Angaben zu der „modernerer“ Definition (s. Schema 3, IV) verwiesen werden.

Bindungen“ zwischen den Perichromen entspricht sehr gut der tatsächlichen Ladungsdelokalisierung, der Einfluß des Gegenions wird in diesem Modell jedoch stark überschätzt.

Eine befriedigendere Beschreibung der Konjugation zwischen den Perichromen wurde etwa zehn Jahre später durch die Anwendung der Mesomerielehre auf die Farbstofftheorie erhalten.^[36] Die dort bereits formulierte Annahme, daß der reale Zustand eines Moleküls beliebig „zwischen“ den beiden Extremformen liegen kann, entspricht der in Schema 2 beschriebenen Darstellung des Grund- und Anregungszustandes eines D/A-Systems durch Mischen der beiden Grenzstrukturen.

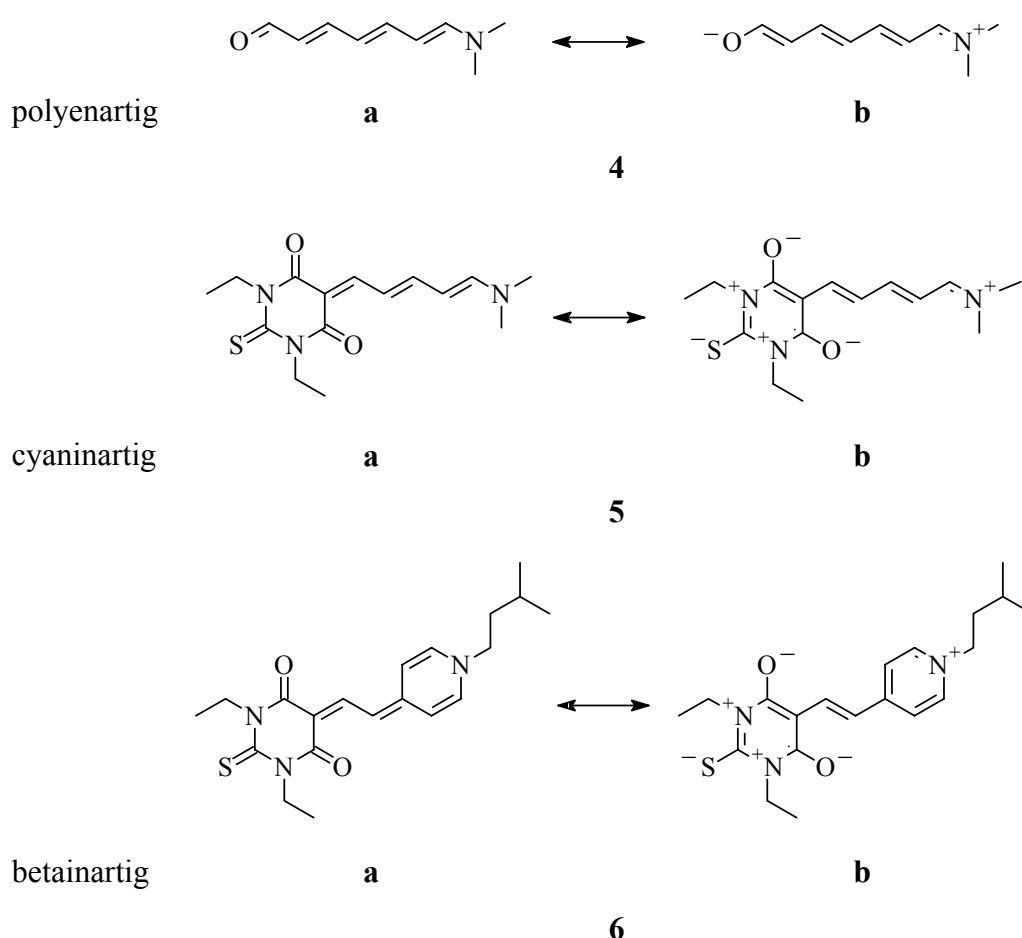
Nach der heute üblichen Schreibweise (s. Schema 3, **IV**) bestehen Polymethine aus einer Kette aus (N–2) Methineinheiten Y (bzw. aus Atomen der IV. oder V. Hauptgruppe des Periodensystems) und Kettenendatomen X, X' der V. und VI. Hauptgruppe. Im Falle ungerader Kettengliederzahl und gerader π -Elektronenzahl (N+1) handelt es sich um Polymethine im engeren Sinne, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Polymethine mit gemäß **IV** ungleichen Kettenendatomen X, X' werden als *Merocyanine* bezeichnet; sie entsprechen den D/A-Systemen in Schema 2.

Aufbauend auf diesen Modellen wurde schon früh ein rechnerisch ebenso einfaches wie elegantes Verfahren zur quantenmechanischen Vorhersage von Übergangsenergien und Oszillatorstärken der Lichtabsorption von Polymethinfarbstoffen u.a. von KUHN entwickelt.^[37] In diesem *Elektronengasmodell* werden die π -Elektronen als in einem eindimensionalen durch die Molekülgröße (d.h. Länge der Polymethinkette) begrenzten Kasten frei bewegliches Elektronengas behandelt.

1.2.1 Merocyanine

Im Falle schwach elektronenziehender und -schiebender Endgruppen (s. Schema 4, **4**) hat die ladungsgetrennte Form (**4b**) nur einen geringen Anteil am Grundzustand. Die Molekülgeometrie entspricht in guter Näherung der gezeigten polyenartigen Struktur mit alternierenden (kurzen) C=C-Doppel- und (langen) C–C-Einfachbindungen (**4a**). Als quantifizierbarer und anschaulicher Parameter hat sich die Bindungslängenalternanz (BLA) durchgesetzt. Sie ist definiert als die Differenz zwischen den durchschnittlichen Längen benachbarter Doppel- und Einfachbindungen, die aus Röntgenstrukturuntersuchungen zugänglich sind. Als Grenzwert für völlig unpolarisierte Verbindungen stehen die Verhältnisse in reinen Polyenen; der BLA-Wert beträgt dort –10 pm (unter Annahme von Bindungslängen von 135 bzw. 144 pm). Die stark unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den methinischen Kohlenstoffatomen

spiegeln sich auch in den unterschiedlichen Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen wider ($^3J_{\text{H,H}} = \text{ca. } 10 \text{ bzw. } 17 \text{ Hz}$ für Kopplungen über eine Einfach- bzw. Doppelbindung).^[38] Das andere Extrem wird annähernd in Molekülen mit extrem „starken“ Endgruppen beobachtet. In diesen betainischen (zwitterionischen) Spezies kommt es zu einer Inversion der Bindungslängen (BLA $\approx +10 \text{ pm}$). Das „Cyanin-Limit“ (vgl. Kap. 1.1.3) ist in **5** verwirklicht und folglich durch ausgeglichene Bindungslängen, die Werte zwischen denen der o.a. Polyene aufweisen (BLA = 0), gekennzeichnet. Das gleiche gilt für die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H,H}}$.



Schema 4: Beispiele für unterschiedlich stark polarisierte Merocyanine **4–6**.^[39]

Die Verwendung des *Cyanin*-Begriffs (z.B. in den Formulierungen „Cyanin-Limit“, „cyaninartig“ etc.) kann zu Verwirrungen führen. Die damit beschriebenen Verhältnisse entsprechen nach DÄHNE denen des „idealen Polymethinzustands“. „Cyanine“ hingegen stellen eine spezielle Form von Polymethinfarbstoffen dar, bei denen zwei Kettenatome Teil eines heterozyklischen Ringes sind, s. Schema 7, **VIII**, S. 24.^[40] Die Bedeutung des idealen Poly-

methinzustands als gleichberechtigte dritte Grenzform ungesättigter organischer Verbindungen neben den Polyenen und Aromaten ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten von DÄHNE (Triadentheorie).^{[41],4}

Mit dem Unsymmetrieparameter bzw. der Symmetriedeviation Σ führt DÄHNE einen weiteren Parameter zur Beschreibung von D/A-Systemen ein. Dieser beschreibt den Elektronenüberschuß auf der einen oder anderen Seite der Polymethinkette und errechnet sich aus der Differenz der Summen der π -Elektronendichten der jeweiligen Polymethinstrukturen ($\Sigma = +1$ für polyenartige, $\Sigma = 0$ für cyaninartige und $\Sigma = -1$ für betainartige Merocyanine).

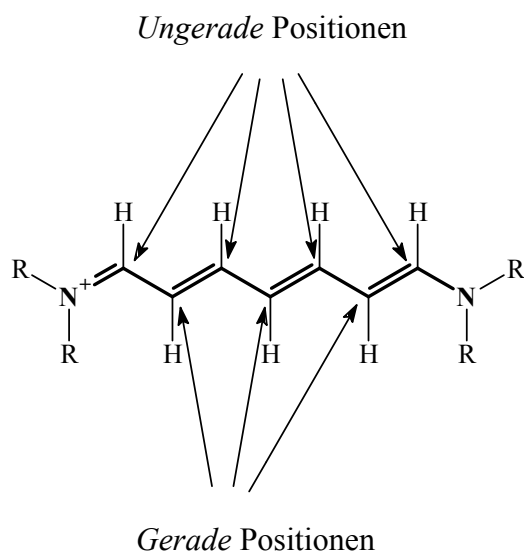
Tabelle 2 enthält zusammenfassend die Werte der oben beschriebenen Modellparameter für die Grundzustandspolarisation der in Schema 4 gezeigten Merocyanine.

Tabelle 2: Werte verschiedener Modellparameter zur Beschreibung unterschiedlich stark polarisierter Merocyanine gemäß Schema 4.

	„Polyen-Limit“	„Cyanin-Limit“	„Betain-Limit“
	100 % a	50 % a : 50 % b	100 % b
BLA / pm	−10	0	+10
c^2	0	0.5	1.0
MIX	−1	0	+1
Σ	+1	0	−1

Ideale Polymethine als Maßstab für Merocyanine im „Cyanin-Limit“ sind neben dem bereits angesprochenen Ausgleich der Bindungslängen und der alternierenden Ladungsverteilung entlang der Polymethinkette durch die in Schema 5 erläuterten Strukturmerkmale gekennzeichnet.

⁴ Nicht zuletzt aus sprachlichen Gründen wird jedoch auch in dieser Arbeit der kurze und in der aktuellen Literatur durchweg eindeutig verwendete Begriff „Cyanin“ für ideale Polymethine verwendet.



R = z.B. Alkyl

	<i>Ungerade Positionen</i>	<i>Gerade Positionen</i>
π -Elektronendichte:	relativ gering (großes $\delta^{13}\text{C}$)	relativ hoch (kleines $\delta^{13}\text{C}$)
C–C–C Bindungs-		
winkel: ^[42]	aufgeweitet (ca. $+4.5^\circ$)	gestaucht (ca. -2.5°)
$^1J_{\text{C,H}}$: ^[43]	relativ gering (ca. 147 Hz)	relativ groß (ca. 157 Hz)
$^3J_{\text{H,H}}$: ^[38]	identisch (ca. 12.7 Hz)	identisch (ca. 12.7 Hz)

Schema 5: Ausgewählte Strukturmerkmale idealer Polymethine.

Zur einheitlichen Beschreibung der molekularen Struktur der in dieser Arbeit behandelten Merocyanine werden einige Begriffe verwendet, die vor dem Hintergrund der o.a. Farbtheorie zunächst erläutert werden sollen.

- Als *Polymethinkette* wird lediglich das Segment konjugierter, aber nicht-aromatischer „–CR=“–Einheiten betrachtet.
- Als *Endgruppen* werden die terminal an der oben definierten Polymethinkette befindlichen Einheiten bezeichnet. Dies können Perichrome im KÖNIG-schen Sinne sein (z.B. der Stickstoff der Piperidinogruppe oder der Sauerstoff der Cabonylgruppe), aber auch substituierte (hetero)aromatische Substrukturen (z.B. die *p*-*N,N*-Dimethylanilinogruppe). Die „Methineinheiten“ der aromatischen Substrukturen werden im letztem Fall nicht der Polymethinkette zugeordnet.

- Der *Chromophor* umfaßt alle π -Elektronen, die an der Mesomerie (vgl. Schema 3) beteiligt sind.⁵

1.2.1.1 Fixierte Polymethine

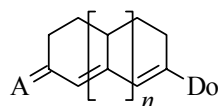
Merocyanine stellen eine sehr intensiv untersuchte Substanzklasse in der Erforschung nichtlinear optischer Effekte dar. Darüberhinaus besitzen sie durch die mit ihnen erreichbaren nichtlinearen Suszeptibilitäten ein beträchtliches Potential für technische Anwendungen. Die Polymethinkette zwischen den Endgruppen ist bezüglich der elektronischen Transmission anderen konjugierten Segmenten wie z.B. Oligo(hetero)aromaten überlegen. Nachteilig kann sich jedoch die Flexibilität der Polymethinketten auswirken. So stellt ihre Fähigkeit zur *cis/trans*-Isomerie die Einheitlichkeit einer Substanzprobe im Zuge der optischen Untersuchung zumindest in Frage.^[44] Mindestens ebenso bedeutsam ist vor dem Gesichtspunkt der Anwendung die begrenzte thermische und (photo)chemische Belastbarkeit dieser Systeme. Eine Verdrillung der Polymethinkette führt an den C-Atomen der tordierten Bindung zu einer ausgeprägten Ladungslokalisation, die den Angriff elektrophiler Reagenzien wie z.B. Singulett-Sauerstoff ermöglicht.^[45]

Eine Stabilisierung der Polymethinkette bei weitgehender Beibehaltung ihrer elektronischen Eigenschaften wird erreicht, wenn sie in ein alizyklisches Ringsystem „eingebunden“ wird. Die ersten Arbeiten von TOLMACHEV *et al.* über Polymethine mit zwei oder drei derart in der all-*trans*-Form fixierten konjugierten C=C-Doppelbindungen **V** (s. Schema 6) reichen über 25 Jahre zurück.^[46]

Dieses Prinzip wurde 1986 von HEILIG und LÜTTKE wieder aufgegriffen und eine Erhöhung der Photostabilität derartiger Verbindungen nachgewiesen.^[47] Die kurz darauf einsetzende Forschung auf dem NLO-Gebiet erweckte das Interesse an derartigen Verbindungen erneut, jedoch wurde bis Mitte der neunziger Jahre lediglich von CABRERA *et al.* über D/A-Systeme mit zwei planar fixierten⁶ Doppelbindungen berichtet.^[48]

⁵ Diese Definition entspricht der von DÄHNE (s. Lit.^[34b], S. 173); die Verwendung der ebenfalls gebräuchlichen Begriffe „chromophorer“ und „auxochromer“ Gruppen wird in dieser Arbeit bewußt vermieden.

⁶ Die beschriebene Fixierung gewährleistet wie erwähnt nicht nur die Planarität des betreffenden Chromophorbereichs sondern auch seine einheitliche Konformation. In Anlehnung an HEILIG und LÜTTKE^[47] wird jedoch in dieser Arbeit durchgängig die deutsche Formulierung „planar fixiert“ anstelle von „konformational fixiert“ verwendet.



A = Akzeptor $n = 1,2$ V

Do = Donorgruppe

Schema 6: Allgemeine Form planar fixierter⁶ Polymethine V.

Der Grund für die lange Abwesenheit dieser bekannten und aufgrund der im vorigen beschriebenen Zusammenhänge außerordentlich interessanten Polymethine in der Literatur ist wahrscheinlich folgender: Geeignete Vorstufen, die die direkte Reproduktion der Arbeiten von HEILIG und LÜTTKE ermöglicht hätten, sind nicht mehr kommerziell zugänglich – und der mit ihrer Synthese verbundene Aufwand hat sicherlich „abschreckend“ gewirkt. Dennoch spricht die Anzahl der Arbeiten aus drei unabhängigen Arbeitsgruppen,⁷ in denen in den Jahren 1998 und 1999 letztlich doch Verbindungen des betreffenden Typs publiziert wurden, für sich.^[49,50] In Kap. 3.1.4 werden kurz die unterschiedlichen Annäherungen verschiedener Arbeitsgruppen an entsprechende Vorstufen vorgestellt.

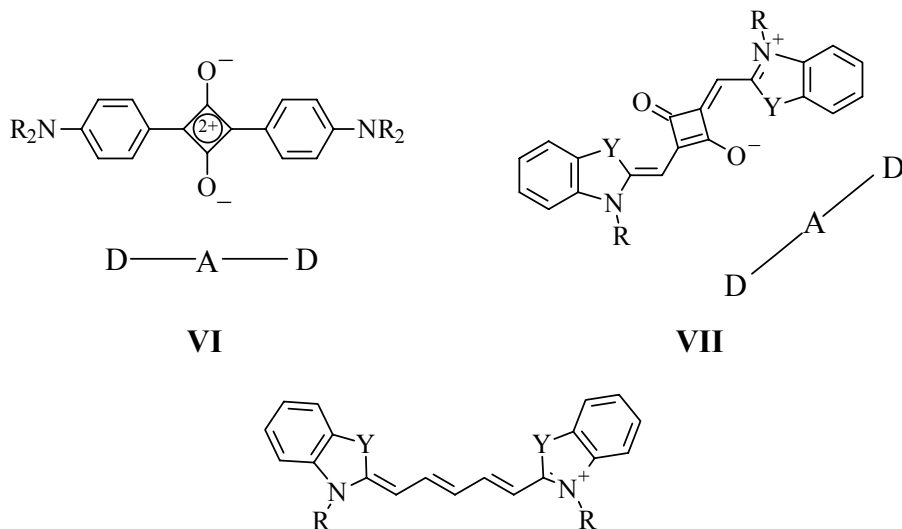
1.2.2 Quadraine und Polyquadraine

Quadraine sind eine den Polymethinen zuzurechnende Farbstoffklasse und erst seit den sechziger Jahren bekannt.^[51,52,53,54] Allgemeine Übersichten zur Synthese und Struktur finden sich u.a. bei WEST^[55] und LAW.^[56] Generell bestehen Quadraine (engl. *Squaraines*) aus zwei elektronenschiebenden, nicht notwendigerweise identischen (Donor)endgruppen und einem zentralen, von der Quadratsäure abgeleiteten C₄O₂-Vierring mit Akzeptoreigenschaften. Dies resultiert in einer D–A–D Anordnung. Die Formulierung des elektronischen Grundzustandes wird im allgemeinen entweder als „Cyclobutendiylumdiolat“ (s. Schema 7, VI) oder einer dipolaren Cyaninstruktur (VII) vorgenommen, die je nach Natur der Endgruppen unterschiedliches Gewicht haben.^[57]

Ihre intensive und scharfbandige Lichtabsorption im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts bzw. im nahen IR-Bereichs sowie die Bandenform ist mit derjenigen der Pentamethincyanine (bzw. Indodicarbocyanine) VIII vergleichbar.^[58] Quadraine finden Verwendung

⁷ Dies schließt die vorab veröffentlichten Ergebnisse dieser Arbeit mit ein.

in einer breiten Palette von Anwendungen, u.a. als Teil photoleitfähiger Systeme,^[56] als Fluoreszenzmarkierung^[59] oder im Bereich optischer Datenspeicher.^[60]



$\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$

$\text{Y} = \text{CMe}_2, \text{S}, \text{O}$

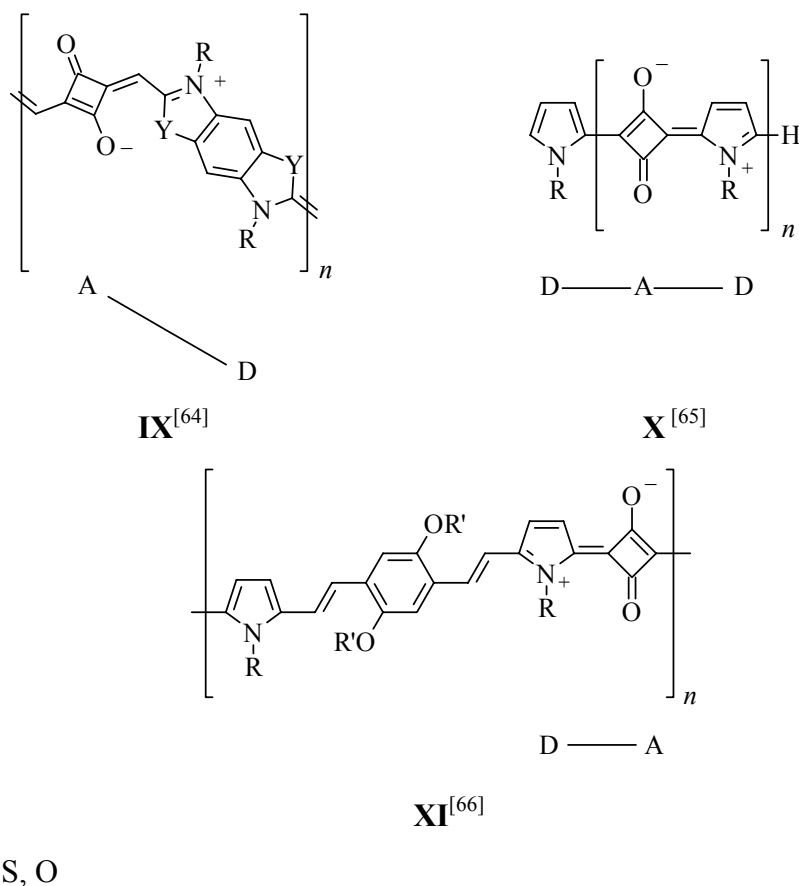
VIII

Schema 7: Ausgewählte Beispiele für symmetrische Quadraine (**VI**, **VII**) und „echte“ (s. Text) Pentamethincyanine bzw. Indodicarbocyanine (**VIII**).

Innerhalb der letzten zehn Jahre ist die Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften der Quadraine in den Brennpunkt des Interesses gerückt.^[15,61] Die zentrosymmetrische „cyaninartige“ Struktur symmetrischer Quadraine sollte die Beiträge zur Polarisierbarkeit dritter Ordnung auf den negativen und den Zwei-Photonen-Term des Drei-Niveau-Modells reduzieren, wobei gerade letzterer Gegenstand der aktuellen Forschung ist.^[62]

Eine interessante Variante dieses Strukturtyps ist in den *Polyquadra*inen gegeben (s. Schema 8). Ihrer Herstellung lag die Suche nach einem neuartigen Typ organischer Halbleiter mit extrem geringer Bandlücke ($E_g < 1 \text{ eV}$) zugrunde. Nach HAVINGA *et al.* sollte in einem konjugierten Polymer aus alternierenden Donor- und Akzeptoreinheiten eine extrem reduzierte effektive Bandlücke erreicht werden.^[63,64] Ein derartiges Polymer kann als eindimensionales Analogon zu anorganischen n-i-p-i Halbleiterstrukturen betrachtet werden. Für den Fall, daß im Grundzustand ein hinreichend starker Ladungstransfer von den Donor- zu den Akzeptoreinheiten stattfindet, ist ein kurvenartiger Verlauf der HOMO- bzw. LUMO-Energien der Donor- bzw. Akzeptor-Einheiten anzunehmen (s. Abb. 4, S. 26). Hieraus folgt, daß bei kleiner räumlicher Ausdehnung der Donor- und Akzeptoreinheiten und der dazwi-

schenliegenden isolierenden Einheiten statt der tatsächlichen Bandlücke (E_g) eine verringerte effektive Bandlücke ($E_{g(\text{eff})}$) beobachtet wird.



Schema 8: Ausgewählte Beispiele für Polyquadraine **IX–XI**.

Die o.a. Polyquadraine sind aufgrund der experimentell bestimmten Eigenschaften als vollständig durchkonjugierte Systeme anzusehen. Für ein Polymer des Typs **IX** (s. Schema 8, $\text{Y} = \text{CMe}_2$, $\text{R} = \text{Butyl}$) wurde eine Bandlücke von 1.2 eV gefunden. Zusätzlich besitzt die Absorptionsbande dieses Polymers in CHCl_3 weiterhin den cyaninartigen Habitus des Monomers, allerdings ist das Maximum um etwa 5500 cm^{-1} bathochrom gegenüber dem des Monomeren verschoben (von etwa 630 nm auf ca. 950 nm).^[64]

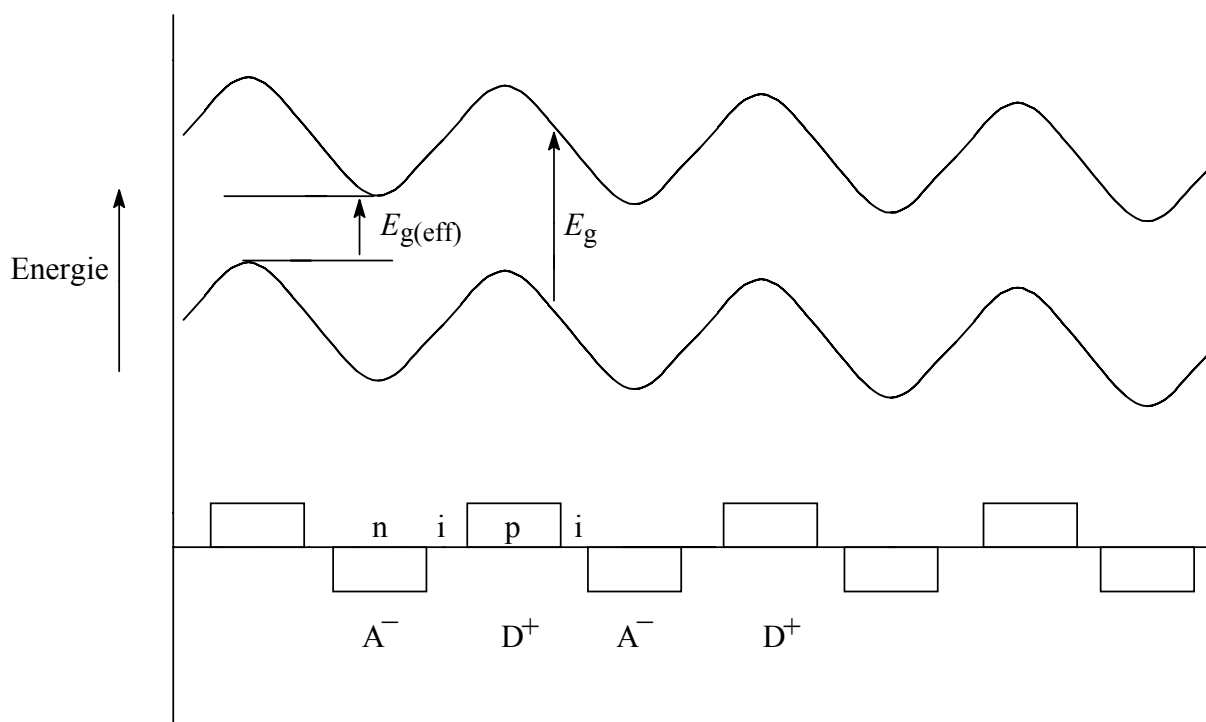


Abb. 4: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines n-i-p-i Systems.

Eine Beschreibung der Konjugation über mehr als zwei benachbarte Subchromophore innerhalb von **IX** nach der „*valence bond*“ Methode ist problematisch, da ein „Umklappen von Elektronenpaaren“ in den LEWIS-Strukturen unweigerlich zu einer Verletzung der Oktettregel an einem Stickstoffatom führt. Eine Betrachtung der Oligomere als kreuzkonjugierte Systeme,^[67] bei der eine Wechselwirkung zwischen zwei „übernächsten“ Nachbarn konjugativ über den gemeinsamen dazwischenliegenden Chromophor erfolgt, ist als mögliche Lösung dieses Problems anzusehen.

Neben den genannten Polyquadrainen sind in jüngerer Zeit zwei weitere Arbeiten mit (nicht)konjugativ verbundenen Quadraindimeren und definierten Oligomeren erschienen.^[68] Die Verknüpfung von Cyaninen und cyaninartigen Chromophoren zu oligochromophoren Systemen ist generell kein neues Prinzip: So wurde schon im Jahr 1971 von KIPRIANOV über dimere Cyanine berichtet,^[69] neuere Arbeiten gehen auf JOHANNES zurück.^[70]

1.2.2.1 Theorie der schwach gekoppelten Chromophore^[71]

Bei den im vorigen Abschnitt betrachteten Polyquadrainen handelt es sich um „echte“ Polymere, in denen die verknüpften monomeren Untereinheiten ihre ursprüngliche Identität voll-

ständig verloren haben. Grund- und Anregungszustand bzw. die entsprechenden Wellenfunktionen sind durch die weitgehende Überlappung der Wellenfunktionen der Subchromophore gekennzeichnet.

Grundsätzlich andere Verhältnisse liegen vor, wenn die elektronische Überlappung der (benachbarten) Untereinheiten im Grundzustand erheblich schwächer oder sogar unterbunden ist und auch die Wellenfunktion eines optisch angeregten Elektrons auf dem Molekülgerüst „seines“ Subchromophors lokalisiert bleibt. Man spricht dann von DAVYDOV-Exzitonen.⁸ Diese Verhältnisse werden z.B. in Oligomeren bzw. Polymeren aus durch isolierende „spacer“ verbundenen organischen Molekülen oder Aggregaten derselben beobachtet. In diesem Fall sind die Kontakte zwischen den Subchromophoren auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschränkt.

In Analogie zum HÜCKEL-Formalismus, der die Eigenschaften von Molekülorbitalen durch eine Linearkombination der zugrundeliegenden Atomorbitale beschreibt, lassen sich die Zustände bzw. Wellenfunktionen eines derartigen Polymers bzw. Oligomers aus denen der Subchromophore beschreiben. Für den Fall eines aus zwei identischen Monomeren u und v sowie einem „spacer“ zusammengesetzten Dimeren (s. Abb. 5, S. 28) wird angenommen, daß im ersten angeregten Zustand des Dimeren lediglich einer der beiden Chromophore angeregt ist.

Die als real angenommene Wellenfunktion des Grundzustands des Dimeren ist demnach durch das Produkt der Wellenfunktionen der Monomeren gegeben. Der entsprechende HAMILTON-Operator enthält neben denen der Monomere noch ein intermolekulares Störungspotential. Für die Energie des Grundzustandes erhält man in vereinfachter Schreibweise (Gl. (19)):

$$E_g = E_u + E_v + \Delta E_{vdW_g} . \quad (19)$$

Hierin sind E_u und E_v die Grundzustandsenergien der isolierten Monomere und der letzte Term ein Ausdruck für die VAN DER WAALS Wechselwirkungsenergie der Monomere bzw. ihrer permanenten Dipolmomente im Grundzustand, die einer Energieabsenkung entspricht.

Die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands sowie die korrespondierende SCHRÖDINGER-Gleichung lassen sich unter Berücksichtigung der Anregung lediglich eines der identischen Subchromophore aufstellen. Die zwei möglichen Lösungen der daraus erhaltenen

⁸ Man sei sich bewußt, daß eine große Zahl physikalisch völlig verschiedener Phänomene mit dem Begriff des „Exzitons“ belegt sind.^[71b]

Säkular determinante entsprechen den Eigenwerten der beiden möglichen Anregungszustände (s. Gl. (20)):

$$\begin{aligned} E'_a &= E_u^\dagger + E_v + \Delta E_{\text{vdW}_a} + V, \\ E''_a &= E_u + E_v^\dagger + \Delta E_{\text{vdW}_a} - V. \end{aligned} \quad (20)$$

E_u^\dagger entspricht darin der Energie des angeregten Zustands eines isolierten Monomeren u und E_u seiner Grundzustandsenergie (für Monomer v gilt entsprechendes). Der dritte Term in Gl. (20) stellt wiederum eine VAN DER WAALS Wechselwirkungsenergie dar – diesmal zwischen den permanenten Dipolmomenten eines angeregten Monomeren u und eines Monomeren v im Grundzustand. Der letzte Term (V) jeweils beschreibt schließlich die Wechselwirkungsenergie in Folge eines Austauschs von Anregungsenergie zwischen den Übergangsdipolmomenten der Monomeren u und v und wird als „*exciton splitting term*“ bzw. *Kopplungsenergie* bezeichnet.

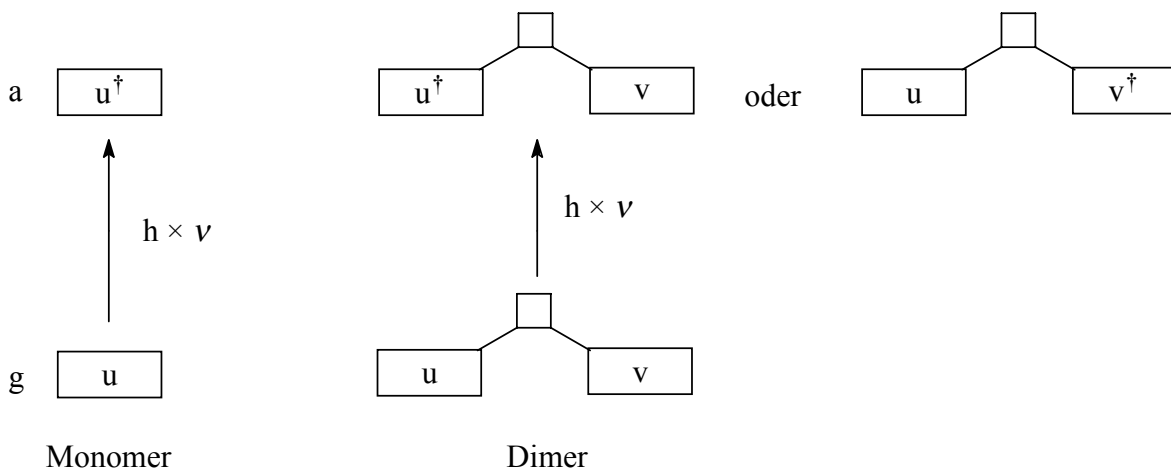


Abb. 5: Elektronischer Grund- (g) und erster angeregter Zustand (a) eines Monomeren sowie eines verbrückten Dimeren aus schwach wechselwirkenden Subchromophoren.

Unter Berücksichtigung der Differenz der beiden VAN DER WAALS Terme in den Gl. (19) und (20) als ΔvdW lässt sich für die Anregungsenergien in die beiden möglichen exzitonischen Zustände des Dimeren schreiben (Gl. (21)):

$$\Delta E_{\text{Dimer}} = \Delta E_{\text{Monomer}} + \Delta v dW \pm V. \quad (21)$$

Abb. 6 stellt dies graphisch dar:

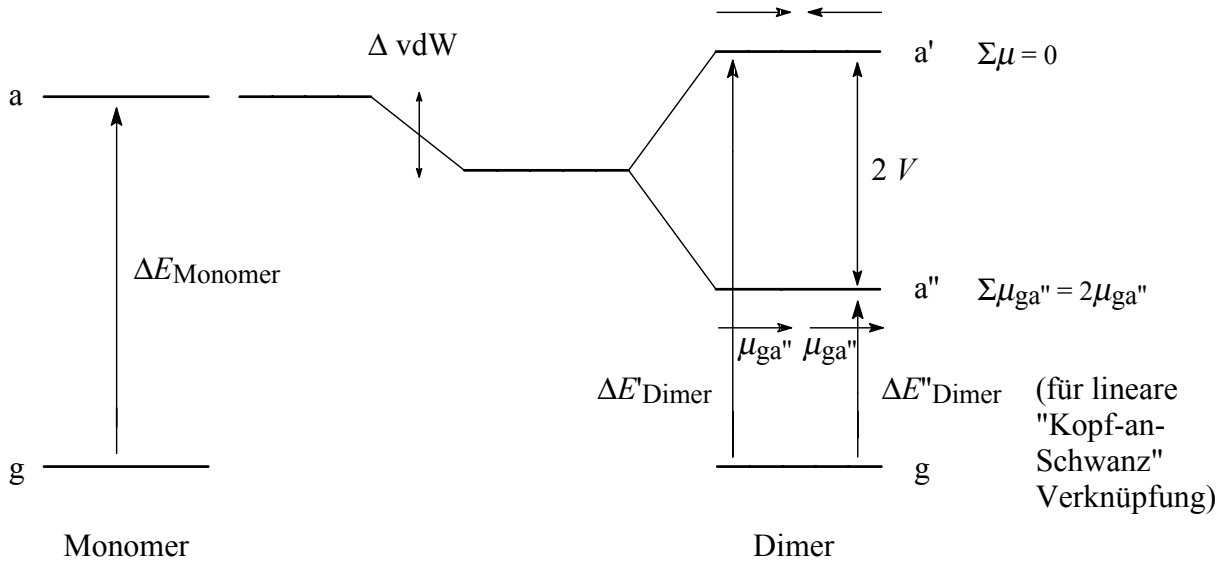


Abb. 6: Exzitonische Aufspaltung der Energie des ersten angeregten Zustands eines Dimeren.

Da $\Delta v dW$ im allgemeinen vernachlässigt werden kann, sind die beiden unterschiedlichen Anregungsenergien relativ zu der des isolierten Monomeren jeweils um den Energiebetrag V erniedrigt bzw. erhöht. Entsprechend wird eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\Delta E''_{\text{Dimer}}$) bzw. hypsochrome Verschiebung gegenüber $\Delta E_{\text{Monomer}}$ beobachtet ($\Delta E'_{\text{Dimer}}$).

Bei genauer Kenntnis der Größe, des Abstands und der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente der Subchromophore u und v ist eine Berechnung der Kopplungsenergie V und der jeweiligen Übergangsdipolmomente in die möglichen exzitonischen Zustände nach den Regeln der Elektrostatik möglich. Letztere liefern die Auswahlregeln für die möglichen Übergänge. Der HÜCKEL-Formalismus dagegen ist von der Geometrie unabhängig und bezieht die Phasenbeziehung der Übergangsdipolmomente (dargestellt durch die horizontalen Pfeile unter bzw. über den Energieniveaus in Abb. 6) aus den „Knoten“ der Wellenfunktion für die exzitonischen Zustände. Für eine quasi-lineare „Kopf-an-Schwanz“ Verknüpfung ist die Anregung in den Zustand a'' mit dem niedrigsten Energiewert am wahrscheinlichsten.

Das hier für das Dimere dargestellte Verfahren kann auf beliebig lange Oligomere übertragen werden, wobei lediglich Wechselwirkungen zwischen den direkt benachbarten Subchromophoren berücksichtigt werden. Dies liefert die entsprechenden relativen Energieeigenwerte der einzelnen exzitonischen Zustände.

2 Problemstellung

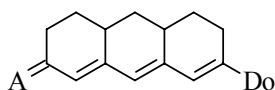
Bei einer zukünftigen technischen Nutzung der linear und nichtlinear optischen Eigenschaften organischer Moleküle werden Polymethinfarbstoffe eine große Rolle spielen. Ihre Verwendung in optischen Bauteilen ist u.a. von den folgenden Voraussetzungen abhängig:

- Optimierung gewünschter Eigenschaften aufbauend auf möglichst genauer Kenntnis ihrer Beziehungen zur molekularen Struktur,
- Ausreichende thermische und (photo)chemische Stabilität der Moleküle.

Zur verlässlichen Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist es unabdingbar, daß die molekulare Struktur der untersuchten Substanz eine definierte Größe darstellt. Dies beinhaltet z.B. die einheitliche und unveränderliche Konformation von Polymethinketten und einen definierten Polymerisationsgrad polychromophorer Systeme.

Die thermische Stabilität der Moleküle muß die Bedingungen von Produktion und Betrieb optischer Bauteile tolerieren. (Hierbei können Temperaturen von über 200 °C erreicht werden.^[72])

Das in Kap. 1.2.1.1 vorgestellte Prinzip der planaren Fixierung von Polymethinketten scheint zur Erfüllung beider genannten Anforderungen geeignet. Darauf aufbauend sollte in dieser Arbeit eine Reihe von Merocyaninen mit unterschiedlich stark elektronenschiebenden (D-) bzw. -ziehenden Endgruppen (A-) mit drei planar fixierten C=C-Doppelbindungen (s. Schema 9, **XII**) synthetisiert werden.



XII

A = Akzeptorgruppe (z.B. O, C(CN)₂)

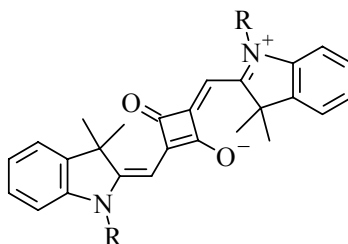
Do = Donorgruppe (z.B. ArNR₂, NR₂)

Schema 9: Allgemeine Form **XII** der zu synthetisierenden planar fixierten Merocyanine.

Zusätzlich war die Herstellung eines symmetrischen Cyanins sowie einiger um eine C=C-Doppelbindung verkürzter Homologer vorgesehen. Die umfassende Charakterisierung

dieser neuen Verbindungen sollte um einen Vergleich mit bereits bekannten analogen nicht fixierten (sog. „offenkettigen“) Verbindungen ergänzt werden.

Anschließend sollte in Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen anderer Fachbereiche⁹ der Einfluß unterschiedlicher Grundzustandspolarisation auf die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften bzw. Polarisierbarkeiten erster bis dritter Ordnung grundlegend untersucht werden.



R = Alkyl

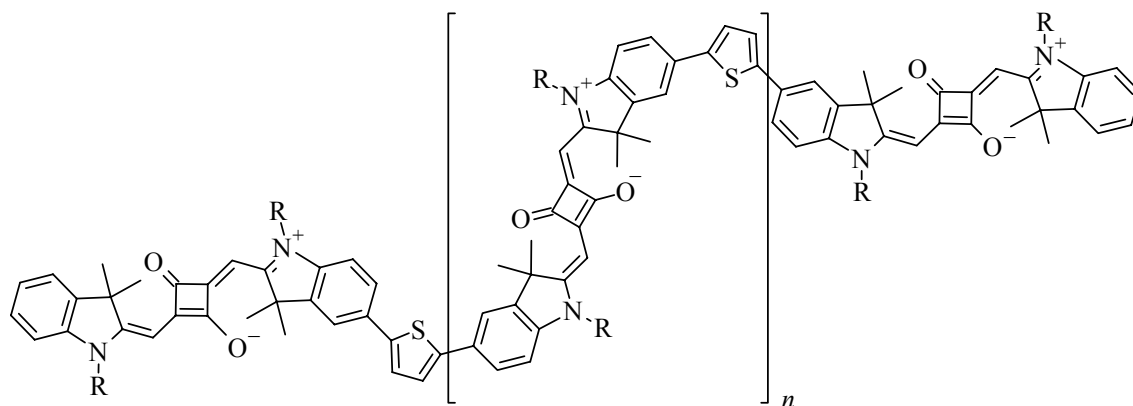
VII

Schema 10: Monomeres Quadraimane mit Indoleninendgruppen **VII**.

Quadraime wie die in Schema 10 gezeigten Derivate mit Indolenin-Endgruppen **VII** zeichnen sich durch hohe Polarisierbarkeiten dritter Ordnung (γ) aus.^[61,62] Durch Verknüpfung derartiger Monomere zu Oligomeren und die damit verbundenen intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Subchromophoren sollte eine Erhöhung von γ anzunehmen sein. Zur genauen Untersuchung der Beziehung zwischen Oligomerordnung und dem (nicht)linear optischen Verhalten sollte eine homologe Reihe oligomerer Quadraime definierter Länge und Struktur, wie sie in Verbindungen vom Typ **XIII** (s. Schema 11) verwirklicht ist, synthetisiert werden. Die Untereinheiten sind dabei derart miteinander verknüpft, daß eine konjugative Wechselwirkung zwischen den Chromophoren prinzipiell möglich ist (vgl. dazu die Anmerkungen in Kap. 1.2.2). Die Verknüpfung findet dabei über eine sog. „ π -Brücke“ statt: eine Thienylgruppe, die über die 2- und 5-Position mit den 5'- bzw. 5''- Positionen zweier Indoleninendgruppen verbunden ist.

Es ist anzunehmen, daß die Thienylgruppe nicht nur als Brücke zwischen den Monomeren wirkt, sondern als Substituent die Subchromophore zusätzlich beeinflusst. Daher ist zusätzlich die Synthese geeignet substituierter monomerer Modellverbindungen naheliegend.

⁹ Prof. Dr. R. Wortmann, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz bzw. Kaiserslautern; Prof. Dr. M. Schwoerer, Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Bayreuth.



R = Alkyl

XIII

$n = 0-3$

Schema 11: Allgemeine Form thienylverbrückter Oligoquadraine **XIII**.

Die Untersuchung der linear optischen Eigenschaften und Polarisierbarkeiten dritter Ordnung beinhaltete neben der Frage nach dem Einfluß von Substitution und Oligomerisierung auch diejenige nach der Natur der Wechselwirkungen zwischen den Subchromophoren innerhalb der Oligomere. Darüber hinaus sollte ein Vergleich der substituierten bzw. verbrückten Quadraine mit den entsprechenden Pentamethincyaninderivaten vorgenommen werden.

3 Synthese

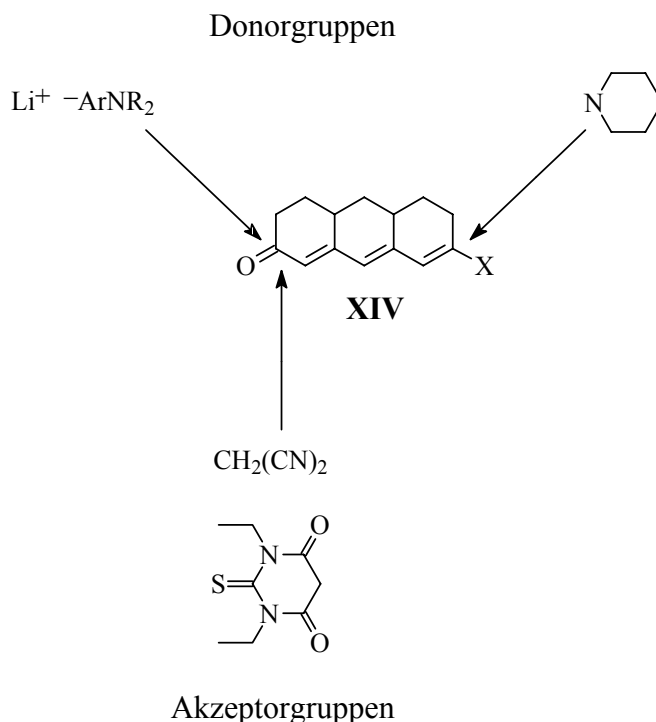
3.1 Synthesen der planar fixierten (Mero)cyanine

Ein häufig benutzter Ansatz zur Synthese von Polymethinfarbstoffen besteht darin, geeignete Vorläufer der identischen oder unterschiedlichen Endgruppen mit dem der Polymethinkette in einer Art „Baukastensystem“ zu verknüpfen.^[73] Für Farbstoffe des hier betrachteten Typs mit ihrer hoch substituierten („eingebundenen“) Methinkette gilt dies im besonderen. Die Synthesestrategie kann in ihren Grundzügen an bekannte Verfahren anknüpfen. Da die Methoden für die Verbindungen mit drei planar fixierten C=C-Doppelbindungen (sog. Heptamethinderivate) und ihre verkürzten Homologen identisch sind, kann die Diskussion exemplarisch anhand der erstgenannten Verbindungsklasse vorgenommen werden.

Die Syntheseplanung umfaßt drei verschiedene Aspekte:

- das Anbringen geeigneter **Akzeptorgruppen** wie z.B. der Dicyanomethyleneinheit an den Kettenbaustein,
- die Einführung sogenannter „**aromatischer**“ Dialkylaminoaryl-**Donorgruppen**,
- die **direkte Verknüpfung einer Dialkylamino-Donorgruppe** (z.B. Piperidino-) **mit der Polymethinkette**.

Den einfachsten Zugang eröffnen Kettenbausteine des Typs **XIV** (s. Schema 12): In der 7-Position substituierte 2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydroanthracen-2-one. Durch die Wahl unterschiedlicher Gruppen X finden in dieser Arbeit sowohl geeignete literaturbekannte Bausteine (X = OH, OMe) als auch neue Derivate (X = OTos, OTf) Verwendung. Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht in der Reihenfolge, in der die Vorläufer der Donor- bzw. Akzeptorgruppe an den Kettenbaustein angebracht werden. Schema 12 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen synthetischen Äquivalente der Endgruppenvorläufer und die reagierenden Positionen der Kettenbausteine.



X = OH, OMe, OTos, OTf

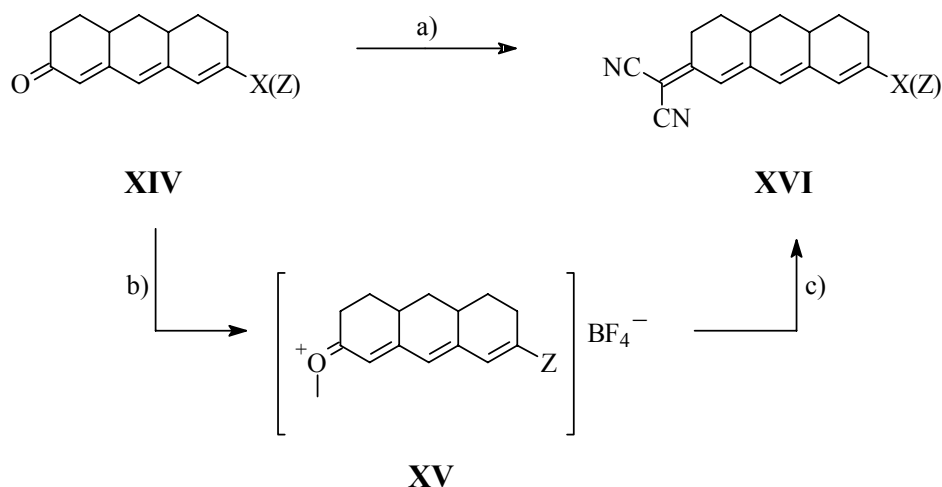
Schema 12: Mögliche Positionen und Methoden zur Verknüpfung von Donor- und Akzeptorgruppen mit Vorläufern **XIV** der planar fixierten Polymethinkette.

3.1.1 Allgemeine Synthesemethoden

Ausgangssubstanz für alle in dieser Arbeit verwendeten Kettenbausteine **XIV** ist die vinyloge Säure (X = OH).^[47b] Obwohl es sich hierbei um eine bekannte Verbindung handelt, ist ihre Synthese durchaus von Interesse, da sie als Schlüsselsubstanz für die Herstellung optischer Materialien auf Basis der betrachteten Farbstoffe auch in größeren Mengen (10 g) zugänglich sein muß. Für die Herstellung kann auf eine in der Diplomarbeit erarbeitete verlässliche Vorschrift zurückgegriffen werden.^[74]

Die Substitution mit geeigneten **Akzeptorgruppen** gelingt durch KNOEVENAGEL-Kondensation (s. Schema 13) eines beliebig substituierten Ketons **XIV** mit Malonitril bzw. *N,N*-Diethylthiobarbitursäure. Dabei können verschiedene Varianten bezüglich Lösungsmittel, Katalysator und Temperatur angewendet werden.^[75] Hervorzuheben ist das Verfahren nach MEERWEIN,^[76] bei der die Ketogruppe zunächst durch *O*-Methylierung aktiviert wird (s. Schema 13, Weg b). Die so erhaltenen Hemicyanine **XV** fallen als Salze aus der Reaktionslösung (CH₂Cl₂) aus und können nach dem Abfiltrieren ohne weitere Reinigung weiter

eingesetzt werden. Eine Übersicht über die gewählten Verfahren findet sich in Tabelle 3, S. 41 und Tabelle 4, S. 42.

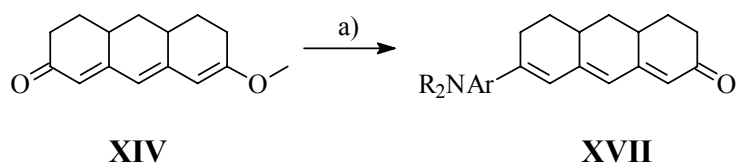


X = OH, OTos

Z = ArNR₂, NR₂

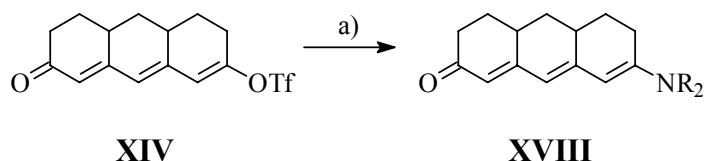
Schema 13: KNOEVENAGEL-Kondensationen am Beispiel der Umsetzung der Ketone **XIV** mit Malonitril; a) direkte Umsetzung in DMF mit verschiedenen Katalysatoren (Piperidin/HOAc), (Piperidin/HOAc/Ac₂O); b) Aktivierung der Ketogruppe durch O-Methylierung mit Me₃O⁺BF₄⁻ in CH₂Cl₂; c) Umsetzung mit Malonitril in Pyridin.

Der Einbau „aromatischer“ **Donorgruppen** gelingt nach bekannter Methode^[77] durch die konjugate Addition des Lithiumsalzes eines *N,N*-Dialkylaminoaromaten an die Carbonylgruppe des vinylogenen Methylesters **XIV** (X = OMe) und anschließende Behandlung mit wässriger Säure (s. Schema 14). Wie den Angaben in Tabelle 3 und Tabelle 4 zu entnehmen ist, gelingt die Hydrolyse zu den entsprechenden Ketonen **XVII** bereits unter schwach sauren Bedingungen (gesättigte NH₄Cl-Lsg.).



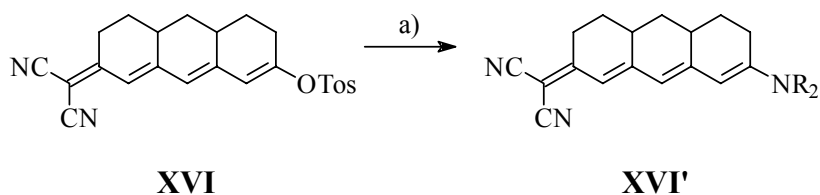
Schema 14: Einführung „aromatischer“ Donorgruppen durch konjugate Addition eines Lithiumaryls an den Methylester **XIV**; a) 1. $\text{Li}^+ \text{ArNR}_2^-$, THF, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 2. $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$.

Die **direkte Verknüpfung der Dialkylamino-Donorgruppe mit der Polymethinkette** über die vinyloge Säure oder den Methylester **XIV** ($\text{X} = \text{OH}$ bzw. OMe) gelingt bekanntlich nur in schlechten Ausbeuten.^[47b] Die Substitution der Trifluormethansulfonyloxygruppe in **XIV** ($\text{X} = \text{OTf}$) verläuft dagegen glatt. Sowohl bei der Herstellung des Triflats als auch bei der Umsetzung zum vinylogen Amid **XVIII** (s. Schema 15) kann auf beschriebene Methoden zurückgegriffen werden (s. Kap. 3.1.2).^[78,79]



Schema 15: Direkte Verknüpfung der Dialkylamino-Donorgruppe mit der Polymethinkette durch Substitution eines Triflats **XIV**; a) HNR_2 , NaH, MeCN, $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Vergleichbar einfach gelingt die Einführung der Dialkylaminogruppe auch durch Substitution der *p*-Toluolsulfonyloxygruppe in **XVI**, die durch den Elektronenzug einer bereits im Molekül vorhandenen Dicyanomethylengruppe aktiviert ist (s. Schema 16). Die Synthese^[80] dieser Farbstoffvorstufe wird ebenfalls im nachfolgenden Kapitel 3.1.2 vorgestellt.



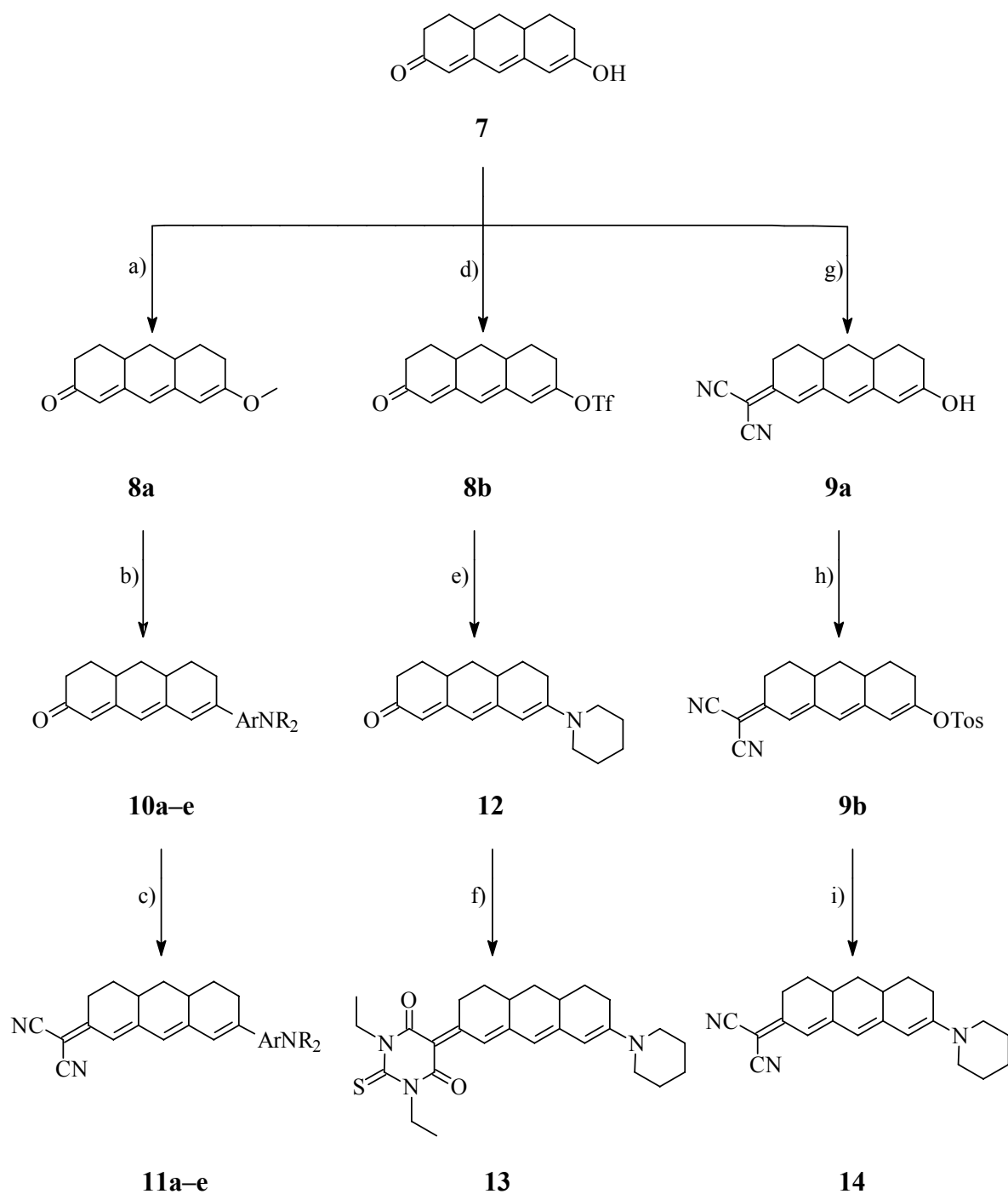
Schema 16: Direkte Verknüpfung der Dialkylamino-Donorgruppe mit der Polymethinkette durch Substitution eines aktivierten Tosylats **XVI**; a) HNR_2 , NaH, MeCN, 70 °C.

Die Herstellung der Merocyanine mit „aromatischen“ Donorgruppen **XVII** und ihre korrespondierenden Methandicarbonitrile wurde somit weitgehend analog zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren für vergleichbare Farbstoffe durchgeführt. Dagegen stellen die Methoden zur direkten Verknüpfung der Amino-Donorgruppe mit der Polymethinkette in **XVIII** und **XVI'** für diese Farbstoffklasse bislang nicht genutzte Varianten dar.

3.1.2 Synthesen der planar fixierten Heptamethin(mero)cyanine

Die durchgeführten und in Schema 17 zusammengefaßten Synthesen sind durch die in Kap. 3.1.1 vorgestellten Methoden weitgehend erläutert. Den *N,N*-Dialkylaminoarylderivaten **10a–e**, **11a–e** lassen sich anhand der Angaben in Tabelle 3, S. 41 genaue Strukturen zuordnen.

Die Veresterung der vinylogenen Säure **7** zum Ester **8a** ist reproduzierbar beschrieben.^[47b] Die für Reaktion b) benötigten Organolithiumverbindungen sind durch Halogen-Metallaustausch an *p*-Brombutylbenzol, *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin und *p*-Brom-*N,N*-dibutylanilin^[81] bzw. Lithiierung von 2-Butylthiophen und 2-Piperidinothiophen^[82] nach bekannten Verfahren zugänglich.^[83] Die Variation der Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse des Zwischenprodukts (s. Tabelle 3) ist willkürlich und stellt keine Reaktionsoptimierung dar, da unabhängig von der gewählten Methode ein vergleichbarer Reaktionsumsatz im Dünnschichtchromatogramm nachweisbar ist. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität läßt sich anhand der hier angegebenen Ausbeuten nicht ablesen. Die Unterschiede in den Werten sind vielmehr auf unterschiedliche Verluste bei der Chromatographie der Produkte zurückzuführen.

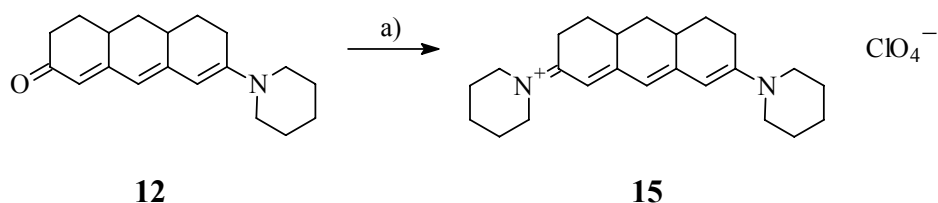


Schema 17: Synthese der planar fixierten Heptamethinmerocyanine **10–14**; a) MeOH, konz. HCl, reflux; b) 1. $\text{Li}^+ \text{ArNR}_2$, THF, -80°C , 2. $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$; c) Malonitril, Piperidin/HOAc/(Ac₂O), DMF, 80°C ; d) 1. NaH, DME, 25°C , 2. $\text{PhN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, -60°C ; e) Piperidin, NaH, MeCN, 70°C ; f) *N,N*-Diethylthiobarbitursäure, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Toluol, reflux; g) Malonitril, Piperidin/HOAc, DMF, 25°C ; h) *p*-TosCl, Pyridin, CHCl_3 , 0°C ; i) Piperidin, NaH, MeCN, 70°C .

Deprotonierung von **7** und anschließende Umsetzung^[78] mit *N*-Phenylbistrifluormethansulfonsäureimid liefert das Triflat **8b** (60 %) in synthesesetauglicher Qualität. Die Substitution durch Piperidin zu **12** erfolgt problemlos. Das Produkt fällt nach der Chromatographie beim vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittelgemisches am Rotationsverdampfer in kristalliner Form analysenrein an. **12** ist im Gegensatz zu der nur unter Schutzgasatmosphäre und im Tiefkühlschrank längere Zeit stabilen analogen *N,N*-Diethylamino-Verbindung^[47b] an der Luft und bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Die Kondensation von **12** mit *N,N*-Diethylthiobarbitursäure zu **13** gelingt in Toluol in Anwesenheit von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin unter Rückfluß.

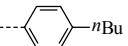
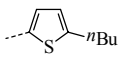
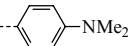
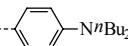
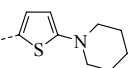
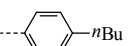
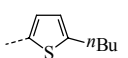
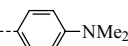

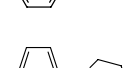
Die Reaktion von **7** mit Malonitril liefert **9a** als Rohprodukt in etwa 54 % Ausbeute, das ohne weitere Reinigung zum Tosylat **9b** umgesetzt werden kann (38 %). Durch Minimierung der chromatographischen Reinigung von **9b** auf Filtration über ein Kieselgelpolster (Dicke ca. 2 cm) kann die Ausbeute an synthetisch verwendbarem Material auf ca. 80 % gesteigert werden. Der aus **9b** zugängliche Farbstoff **14** unterscheidet sich nur in der substituierten Aminogruppe (Piperidino- statt Dioctylamino-) von einem literaturbekannten Produkt.^[50] Die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (70 °C, 14 h statt 125 °C, 90 h) und besseren Ausbeuten (ca. 42 %; keine Angabe in der Literatur) verdeutlichen die Vorteile der hier gewählten Methode (s. dazu auch die Anmerkungen in Kap. 3.1.4).

Das Cyanin **15** ist gemäß Schema 18 in ca. 48 % Ausbeute zugänglich:



Schema 18: Synthese des planar fixierten Heptamethincyanins **15**; a) 1. $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, CH_2Cl_2 , 0 °C, 2. Piperidin, Et_3N , Pyridin, reflux, 3. HClO_4 , NaClO_4 .

Tabelle 3: Erläuterungen zu den gemäß Schema 17 synthetisierten Heptamethinmerocyaninen **10–14**.

		ArNR ₂ ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
Ketone	10a		NH ₄ Cl, ^[b] 20 % HOAc	54
	10b		NH ₄ Cl, ^[b] 2N HCl	20
	10c		NH ₄ Cl ^[b]	50
	10d		NH ₄ Cl ^[b]	31
	10e		NH ₄ Cl ^[b]	14
	12	—	—	31
Methandi- carbonitrile	11a		Piperidin/HOAc, 80 °C ^[c]	63
	11b		Piperidin/HOAc, 80 °C ^[c]	34
	11c		Piperidin/HOAc/Ac ₂ O, 80 °C ^[c]	19
	11d		Piperidin/HOAc, 80 °C ^[c]	76
	11e		Piperidin/HOAc/Ac ₂ O, 80 °C ^[c]	51
	14	—	—	ca. 42
— ^[d]	13	—	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, reflux ^[e]	63

[a]: die Butylaryl-Donorgruppen werden der Einfachheit halber ebenfalls von dieser Bezeichnung erfaßt;

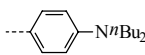
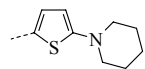
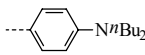
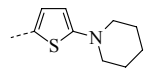

[b]: wäßrige Lösung, Hydrolysen bei 25 °C; [c]: Lösungsmittel DMF; [d]: „Thiobarbitursäurederivat“; [e]: Lösungsmittel Toluol.

3.1.3 Synthesen der planar fixierten Pentamethinmerocyanine

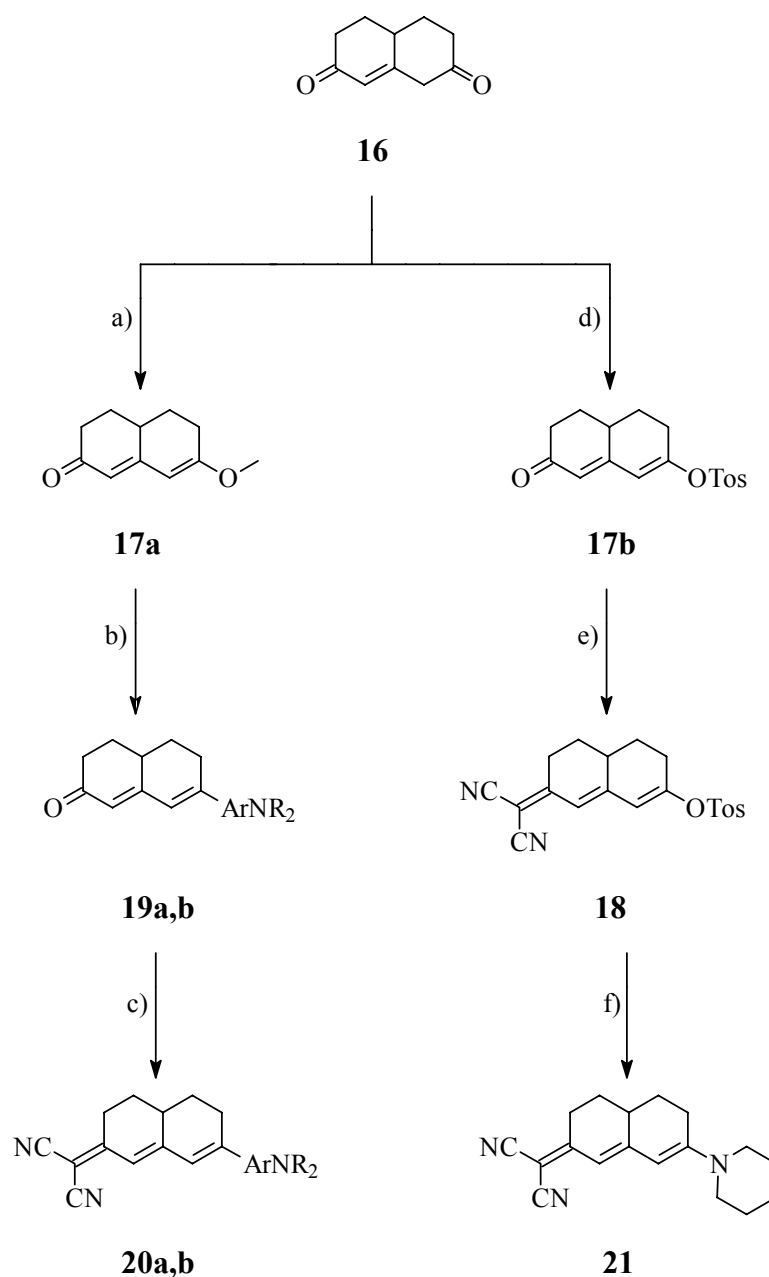
Diese als verkürzte Homologe einiger der im vorigen Abschnitt besprochenen Farbstoffe hergestellten Verbindungen wurden nach den dort bereits erläuterten Methoden gemäß Schema 19 erhalten. Strukturelle und experimentelle Details finden sich in Tabelle 4. Ausgehend vom Diketon **16**^[84] läßt sich in 83 % Ausbeute der vinyloge Ester **17a** erhalten, wobei das hier gewählte Verfahren^[85] dem der Originalarbeit^[84] überlegen ist.

Die direkte Verknüpfung der Amino-Donorgruppe mit der Polymethinkette im Farbstoff **21** erfolgt wie für das höhere Homologe **14** beschrieben. Allerdings wird zur Herstellung der Vorstufe **18** zunächst das Tosylat **17b** hergestellt (38 %), das anschließend mit Malonitril umgesetzt wird. **18** fällt nach der Chromatographie in ca. 25 % Ausbeute als zähes Öl mit einem Gehalt von ca. 20 % Toluol an und wird ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt.

Tabelle 4: Erläuterungen zu den gemäß Schema 19 synthetisierten Pentamethinmerocyaninen **19–21**.

		ArNR ₂	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
Ketone	19a		NH ₄ Cl, ^[a] 2N HCl	16
	19b		NH ₄ Cl, ^[a] 2N HCl	37
Methandi-carbonitrile	20a		1. Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ , CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 2. Pyridin, 80 °C	35
	20b		1. Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ , CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 2. Pyridin, 80 °C	ca. 32
	21		—	ca. 91

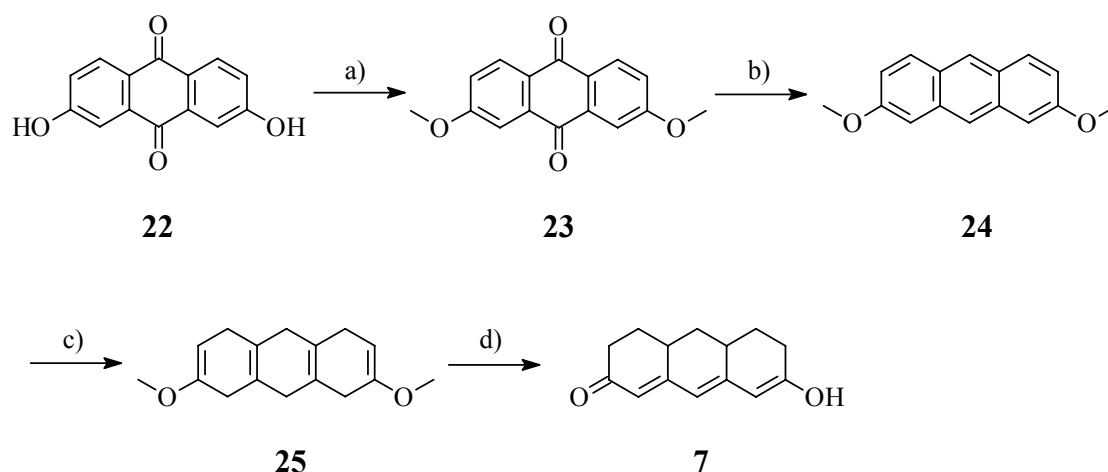
[a]: wäßrige Lösung, Hydrolysen bei 25 °C.



Schema 19: Synthese der planar fixierten Pentamethinmerocyanine **19–21**; a) MeOH, *p*-TosOH, reflux; b) 1. Li⁺ ArNR₂, Diethylether, –80 °C, 2. H⁺/H₂O; c) 1. Me₃O⁺BF₄[–], CH₂Cl₂, 0 °C, 2. Malonitril, Pyridin, 80 °C; d) *p*-TosCl, Et₃N, THF, 25 °C; e) Malonitril, Piperidin/HOAc, DMF, 25 °C; f) Piperidin, NaH, MeCN, 70 °C.

3.1.4 Unterschiedliche Synthesen für planar fixierte Heptamethinkettenbausteine

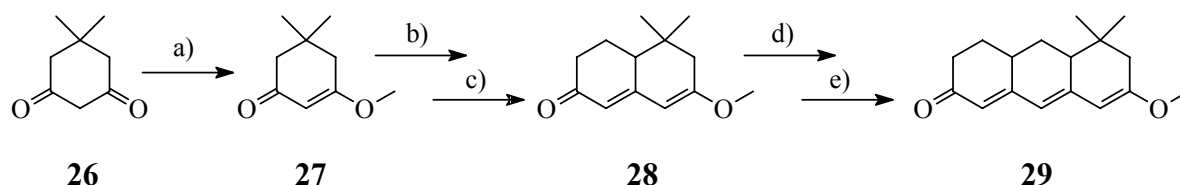
Die erste Synthese von Polymethinfarbstoffen unter Verwendung von **7** wurde im Jahr 1975 von SLOMINSKII beschrieben^[46b] und von HEILIG und LÜTTKE im Jahr 1986 aufgegriffen.^[47] Letztere stellen eine tragfähige Synthese vor, die von dem ihnen zum damaligen Zeitpunkt zugänglichen 2,7-Dihydroxyanthrachinon **22** ausgeht und **7** in einer Gesamtausbeute von 71 % zugänglich macht (s. Schema 20).



Schema 20: Synthese des Polymethinkettenbausteins **7** nach HEILIG und LÜTTKE; a) Dimethylsulfat, KOH, 25 °C; b) Zn, wäßr. NH₃ (10 %), 75 °C; c) 1. Li, NH₃, THF, –40 °C, 2. EtOH, Li, –60 °C; d) 1N HCl, 80 °C.

Allen nachfolgenden Arbeiten auf diesem Gebiet ist das Problem gemein, daß 2,7-disubstituierte Anthrachinonderivate kommerziell nicht ohne weiteres verfügbar sind.

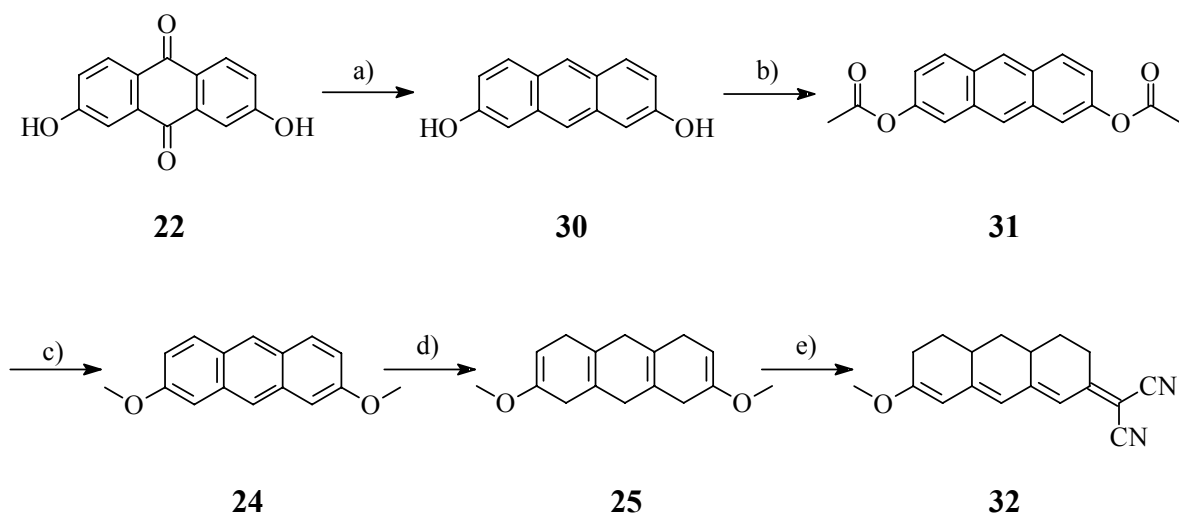
Der von SHU *et al.* im Jahr 1998 gewählte Ansatz geht von Dimedon (**26**) aus. Nach Enolisierung und Veretherung zu **27** sind durch wiederholte ROBINSON-Anellierung die vinylogenen Methylester **28** bzw. **29** zugänglich (s. Schema 21).^[49]



Schema 21: Synthese des Polymethinkettenbausteins **29** nach SHU *et al.*; a) Trimethoxymethan, *p*-TosOH, MeOH, 25 °C; b) 1. LDA, THF, –78 °C, 2. Methylvinylketon, –78 °C; c) Natriummethylat, MeOH, reflux; d) 1. LDA, THF, –78 °C, 2. Methylvinylketon, –78 °C; e) Natriummethylat, MeOH, reflux.

Die Gesamtausbeute an **29** beträgt 14 %. Dies ist befriedigend, da mit dieser Reaktionssequenz die Vorstufen für Pentamethin- und Heptamethinmerocyanine erhalten werden. Allerdings ist die weitere Umsetzung der Methylester **28** und **29** auf die erfolgreiche Herstellung von Merocyaninen mit „aromatischen“ Donorgruppen beschränkt.

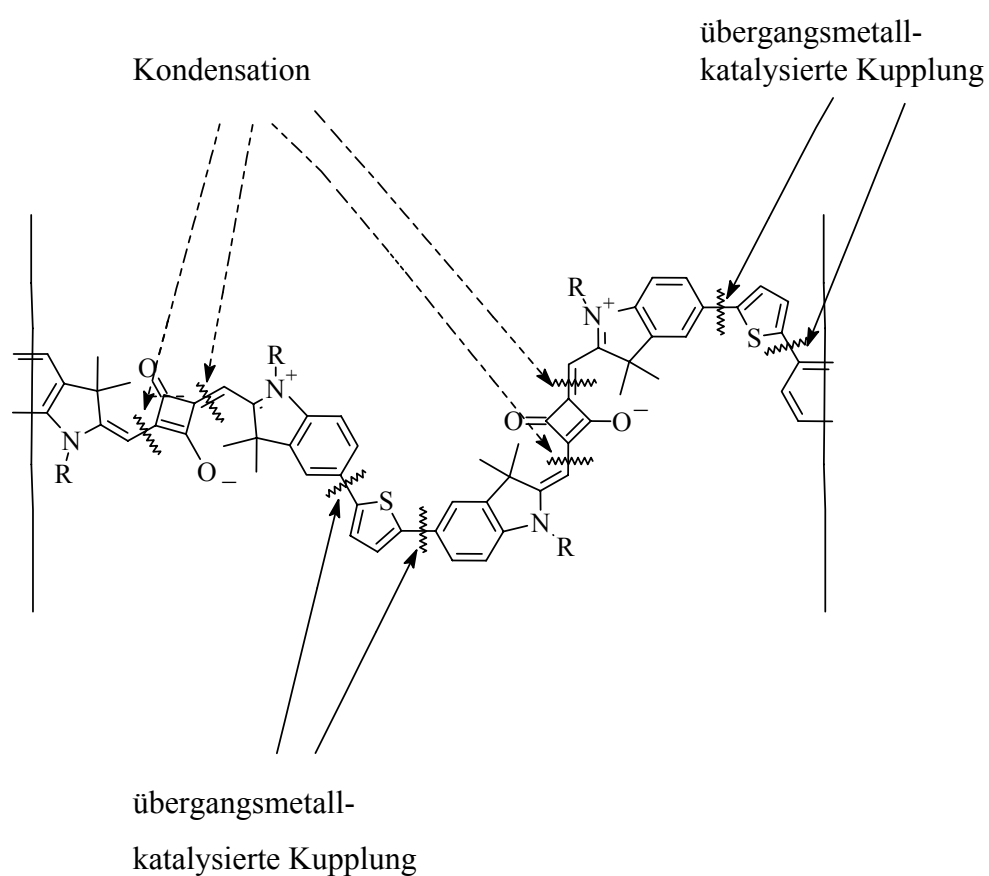
HENDRICKX *et al.* arbeiteten im Jahr 1999 in enger Anlehnung an HEILIG und LÜTTKE (s. Schema 22). Sie erhielten das Dimethoxyhexahydroanthracen **25** allerdings in nur 7 % Ausbeute (statt 76 %),^[50] was auf die mangelnde Qualität der kommerziell erworbenen Ausgangssubstanz **22** zurückzuführen ist.^[86]



Schema 22: Synthese des Polymethinkettenbausteins **25** und Einführung der Dicyanomethylen-Akzeptorgruppe nach HENDRICKX *et al.*; a) Al·Hg, NH₄OH, H₂O/EtOH, reflux; b) Ac₂O, Pyridin, reflux; c) konz. H₂SO₄, MeOH, reflux; d) 1. Li, NH₃, THF, –40 °C, 2. EtOH, Li, –60 °C; e) Malonitril, 150 °C.

3.2 Synthesen der Quadraine

Die Syntheseplanung für die thienylverbrückten oligomeren Quadraine wird entscheidend dadurch vereinfacht, daß zum einen seit langem etablierte Methoden zur Synthese dieser Farbstoffklasse bekannt sind (s.u.). Zum anderen war das *know-how* für analoge bzw. vergleichbare Verknüpfungen von Cyaninen in der Arbeitsgruppe bereits vor Beginn dieser Arbeit vorhanden.^[70] Retrosynthetische Überlegungen führen zu einem „Baukastensystem“, das die „Bausteine“ innerhalb der Oligomere mittels zweier Reaktionstypen verknüpft sieht (s. Schema 24).



R = Alkyl

Schema 24: Mögliche Positionen und Methoden zur Bindungsknüpfung im Laufe der Oligomersynthese.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick über die verwendeten Methoden gegeben und anschließend die verwendete Strategie zur Synthese der Oligomere vorgestellt.

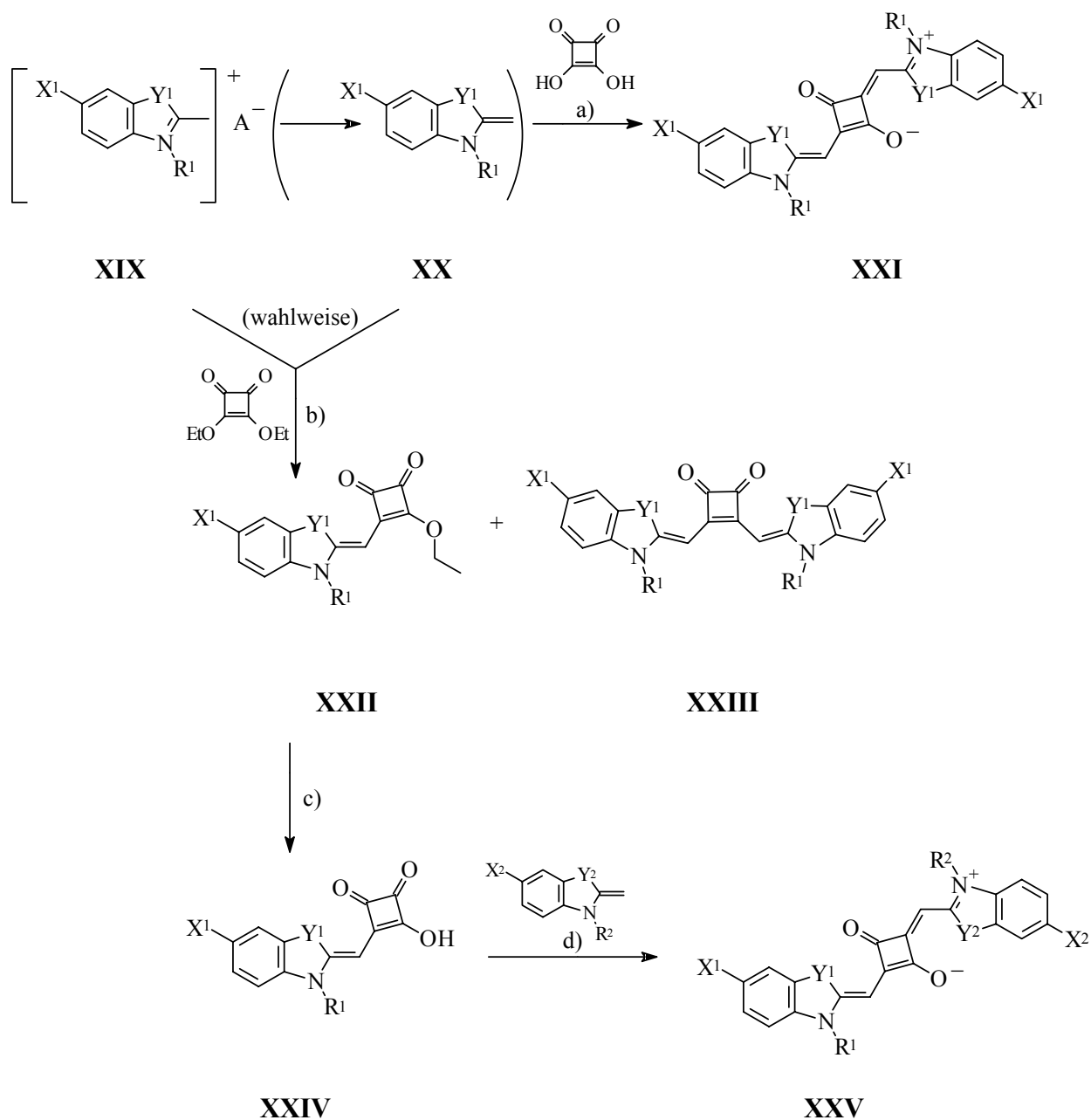
3.2.1 Allgemeine Synthesemethoden

Eine tragfähige Synthese für Quadraine ist sowohl in den ersten Arbeiten über diese Farbstoffklasse^[51,52,53,54] als auch in geringfügig modifizierter Form in einer jüngeren Arbeit^[59] beschrieben. Einige der in dieser Arbeit beschriebenen monomeren Quadraine sind Gegenstand von Patenten.^[90]

Der Aufbau symmetrischer Quadraine **XXI** (s. Schema 25) erfolgt durch Kondensation zweier Äquivalente der heterozyklischen Methylenbasen **XX** mit Quadratsäure in siedendem Toluol/*n*-BuOH 1:1 unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers. Die Basen **XX** werden entweder als solche eingesetzt oder *in situ* unter Verwendung von Chinolin aus den korrespondierenden Quartärsalzen **XIX** freigesetzt.

Unsymmetrische Farbstoffe lassen sich erhalten, indem zunächst ein Äquivalent der Endgruppenvorstufe **XIX** oder dem zuvor in einer separaten Reaktion daraus gewonnenen **XX** mit dem Diethylester der Quadratsäure in EtOH bei 60 °C in Anwesenheit von Triethylamin zum Ethoxycyclobuten-1,2-dion **XXII** umgesetzt wird. Neben Spuren des symmetrischen Quadrains **XXI** entsteht hierbei auch das 1,2-Isomere **XXIII** – ein symmetrisch disubstituiertes Cyclobuten-1,2-dion. Nach Verseifung des Monoesters **XXII** werden die so erhaltenen Hydroxycyclobuten-1,2-dione **XXIV** mit einem Äquivalent einer von **XIX** bzw. **XX** unterschiedlichen Endgruppenvorstufe wie oben beschrieben zum unsymmetrischen Quadrain **XXV** kondensiert.

Die Bausteine **XIX** und **XX** sind nach gängigen Verfahren^[91] zugänglich (s. Kap. 3.2.2) oder zum Teil kommerziell erhältlich. Die durch Y^1 , $Y^2 = CMe_2$, S und X^1 , $X^2 = H, Br$ gewährleistete Vielfalt entspricht der geplanten Synthese von „gemischten“ Quadrainen bzw. den für die erwähnten übergangsmetallkatalysierten Kupplungen erforderlichen Halogenderivate.



$R^1, R^2 = \text{Alkyl}$

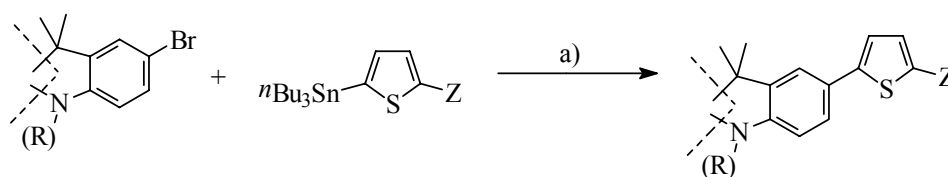
$Y^1, Y^2 = \text{CMe}_2, \text{S}$

$X^1, X^2 = \text{H}, \text{Br}$

$A = \text{I}, \text{BF}_4$

Schema 25: Synthesewege für symmetrische (**XXI**) und unsymmetrische Quadraene **XXV**;
 a) (Chinolin), Toluol/*n*-BuOH 1:1, reflux; b) Et_3N , EtOH, 60 °C; c) 2N HCl, Aceton, reflux; d) Toluol/*n*-BuOH 1:1, reflux.

Gemäß Schema 24 soll die Verknüpfung der monomeren Quadraine mit der verbrückenden Thiopheneinheit durch übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen erfolgen. Gewählt wurde die Reaktion nach STILLE.^[92] Als Bromarylkomponente fungiert hierbei der halogenierte Heterozyklus der Endgruppe bzw. Endgruppenvorstufe. Als metallorganischer Kupplungspartner dienen tributylstannylsubstituierte Thiophenderivate, die nach bekannten Verfahren leicht zugänglich sein sollten.^[93] Schema 26 erläutert die Kupplung einer bromierten Indoleninendgruppe. Die Schreibweise (R)– des *N*-Alkylsubstituenten verdeutlicht die Möglichkeit, diese Reaktion auch an nicht *N*-alkylierten Vorstufen durchzuführen (s.u.).



R = Alkyl,

Z = z.B. H, Aryl (als Substruktur)

Schema 26: Allgemeines Schema der Kreuzkupplungsreaktionen nach STILLE zur Einführung von Substituenten in die Endgruppen(vorstufen); a) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, DMF, 110 °C; Erläuterungen s. Text.

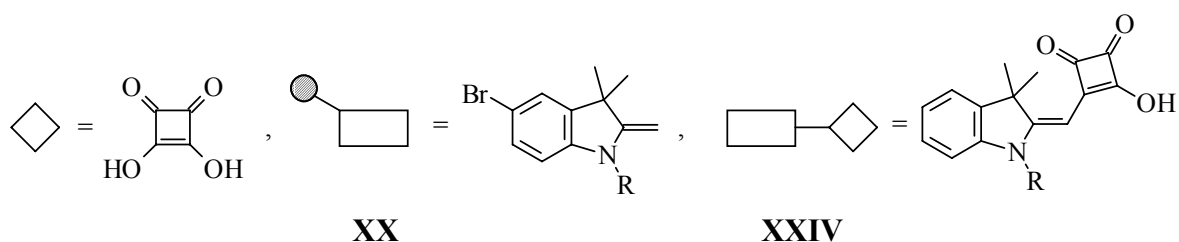
Erfolgreiche STILLE-Kupplungen mit bromsubstituierten Quadrainen des hier beschriebenen Typs wurden in früheren Versuchen realisiert.^[74] Es ist allerdings naheliegend, diese Reaktionen so weit wie möglich mit den Vorstufen durchzuführen. Diese sind als vergleichsweise kleine Moleküle besser bzw. in einer großen Anzahl verschiedener Lösungsmittel löslich und damit leichter als die Quadraine auch in größeren Mengen chromatographisch zu reinigen.

3.2.2 Schematische Darstellung der Oligomersynthesen

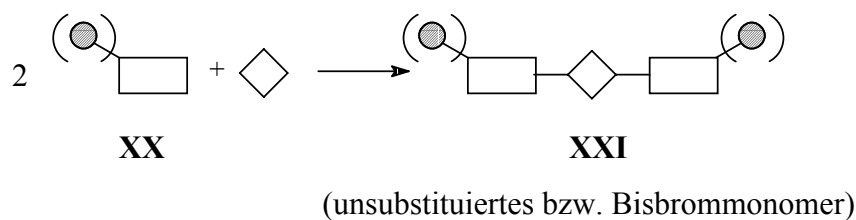
Die Strukturen der gerade beschriebenen Verbindungstypen lassen sich auf Symbole reduzieren, womit sich die Reaktionen unter Verwendung dieser „abstrakten Synthone“ sehr übersichtlich darstellen lassen (s. Schema 27).¹⁰

¹⁰ Der Einfachheit halber wird bei der Erläuterung der Vorstufensynthese lediglich die Methylenbase **XX**, nicht jedoch das ebenfalls verwendbare korrespondierende Quartärsalz **XIX** dargestellt.

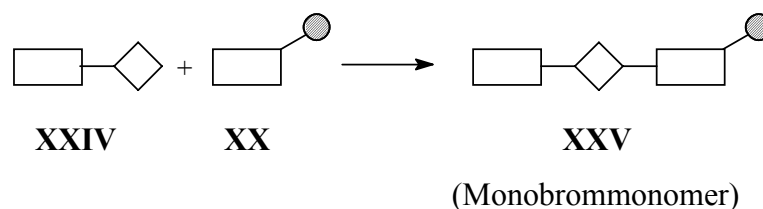
Erläuterungen zu den Symbolen:



symmetrische Monomere:

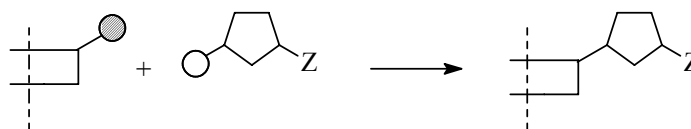


unsymmetrische Monomere:



Schema 27: Schematische Darstellung einiger der in Schema 25 vorgestellten Syntheseschritte; eingeklammerte „abstrakte“ Substituenten in den Methylenbasensynthesen deuten an, daß jeweils zwei unsubstituierte bzw. zwei bromierte Derivate eingesetzt werden.

Die analoge Darstellung der STILLE-Reaktion mit entsprechender Symbolen liefert Schema 28:



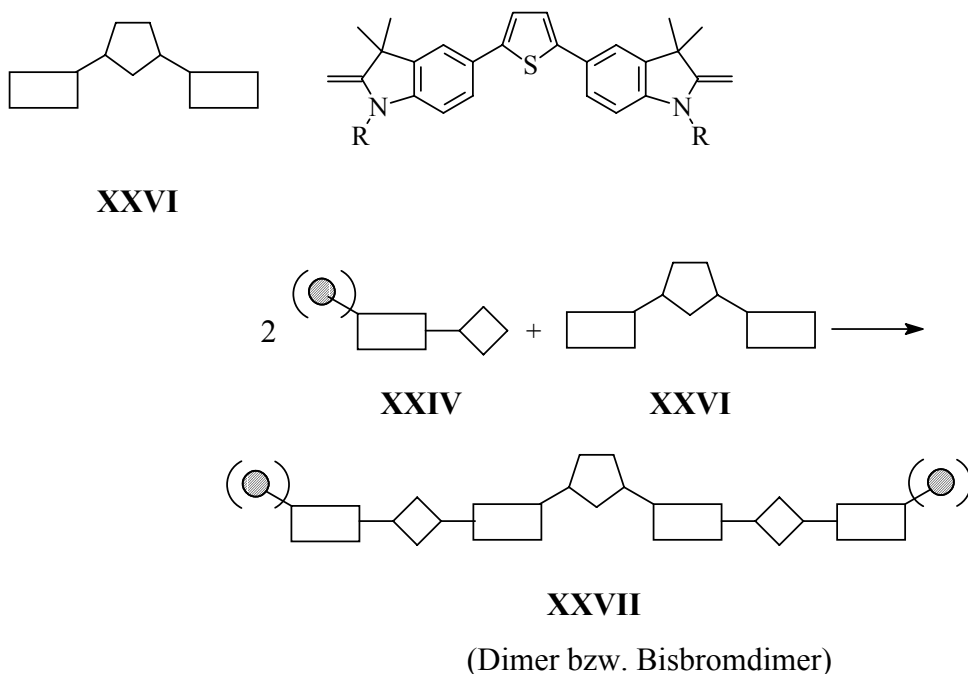
Schema 28: Schematische Darstellung der in Schema 26 vorgestellten Kreuzkupplungsreaktionen nach STILLE.

Die folgenden Schemata stellen die geplante Synthese der Oligomeren in derart vereinfachter Form vor. Der verwendete Formalismus verdeutlicht die sich ergänzende, abwechselnde Verwendung der in Schema 24 genannten Kondensations- und Kupplungsreaktionen

und ersetzt eine explizite Darstellung der Reaktionssequenzen. Exakte Strukturangaben (Länge der *N*-Alkylreste) werden in den folgenden Kapiteln geliefert. Der Ursprung der den neu hinzukommenden „abstrakten Synthone“ **XXVI** (s. Schema 29) und **XXVIII** (s. Schema 30) entsprechenden synthetischen Äquivalente wird zunächst nicht weiter hinterfragt, er ergibt sich zwanglos aus der nachfolgenden Beschreibung der Synthese.

Die Synthese symmetrischer Dimerer **XXVII** (s. Schema 29) gelingt durch Kondensation der thienylverbrückten dimeren Methylenbase **XXVI** mit zwei Äquivalenten eines Hydroxycyclobutendions **XXIV**.

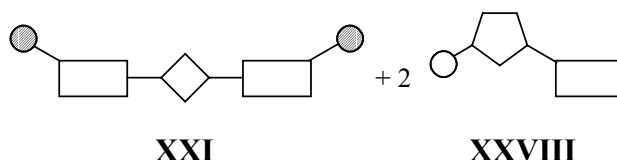
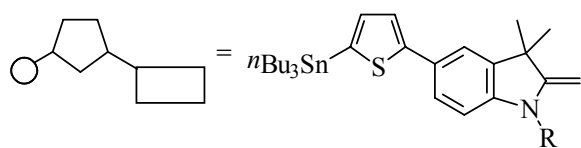
Erläuterung zu den Symbolen:



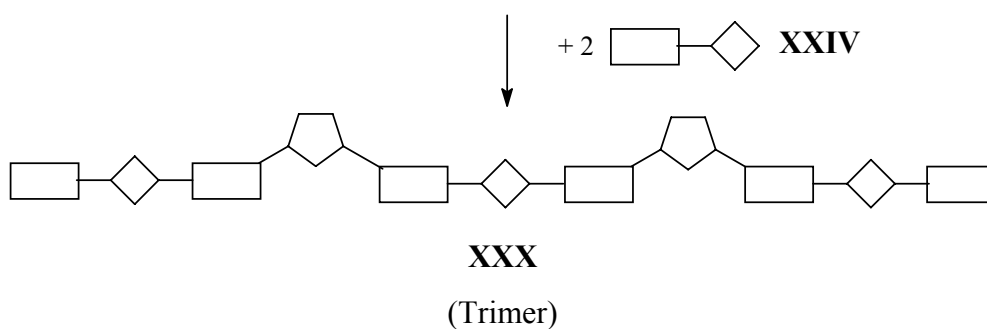
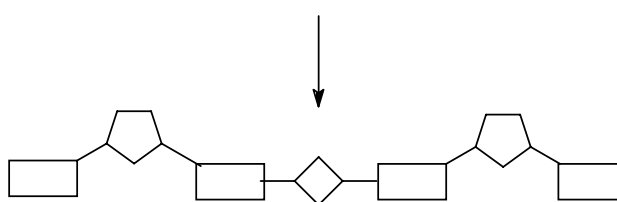
Schema 29: Schematische Darstellung der Synthese symmetrischer thienylverbrückter dimerer Quadraine **XXVII**.

Die Synthese des Trimeren **XXX** ist in Schema 30 skizziert. Der dabei eingeführte Baustein **XXVIII** ist bifunktional, da er neben der kondensationsfähigen Methylenbaseneinheit auch die zur Kupplung geeignete Tributylstannylgruppe enthält.

Erläuterung zu den Symbolen:



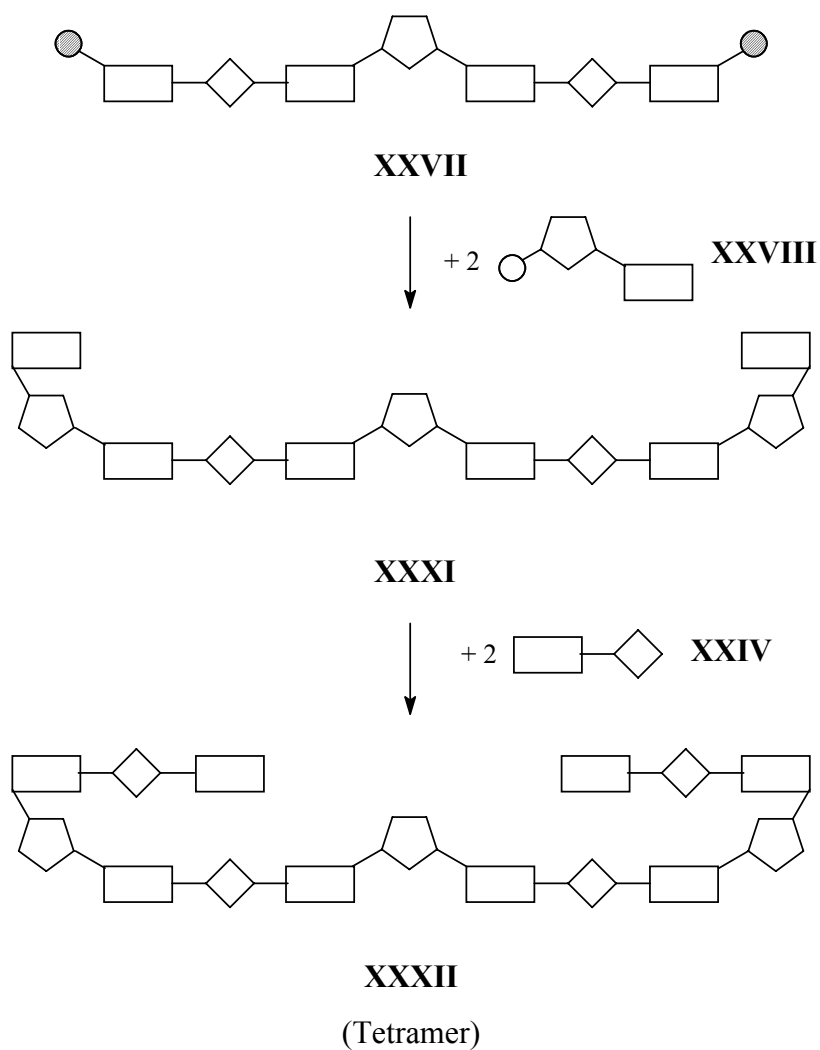
XXVIII



Schema 30: Schematische Darstellung der Synthese des thienylverbrückten trimeren Quardrains **XXX**.

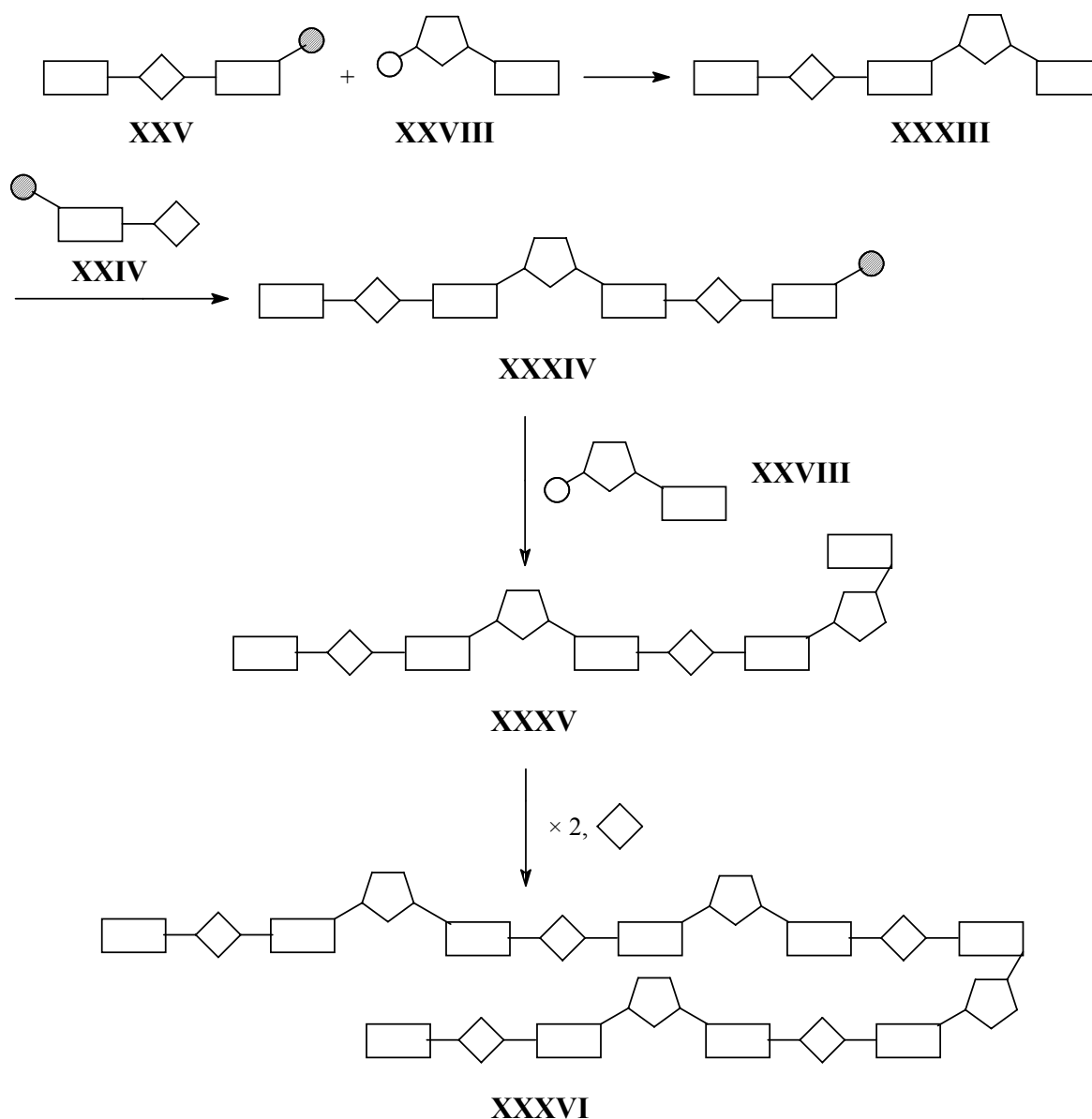
In der ersten Stufe werden zunächst an beide bromierte Endgruppen eines symmetrischen Bisbrommonomers **XXI** die Thiopheneinheiten je eines Äquivalents **XXVIII** nach STILLE gekuppelt. Anschließend werden die beiden freien Methylenbasengruppen des Zwischenprodukts **XXIX** mit zwei Äquivalenten **XXIV** kondensiert.

Die Synthese des Tetrameren **XXXII** (s. Schema 31) setzt bei dem nach Schema 29 erhaltenen symmetrischen Bisbromdimeren **XXVII** an, dessen bromierte Endgruppen zunächst wie oben beschrieben mit **XXVIII** gekuppelt und das Zwischenprodukt **XXXI** anschließend mit **XXIV** kondensiert wird.



Schema 31: Schematische Darstellung der Synthese des thienylverbrückten tetrameren Quadrains **XXXII**.

Während die bisherigen Oligomersynthesen durch sukzessiven Aufbau „von innen nach außen“ verlaufen, gelingt die Herstellung des Pentameren **XXXVI** durch Verknüpfen zweier identischer Bausteine (s. Schema 32). Das Monobrommonomer **XXV** wird zunächst durch die beiden bekannten Reaktionsschritte zum Monobromdimer **XXXIV** „verlängert“. Nach Anbringen einer weiteren thienylverbrückten Methylenbaseneinheit werden zwei Äquivalente des so erhaltenen Zwischenprodukts **XXXV** durch Kondensation mit Quadratsäure verbunden.



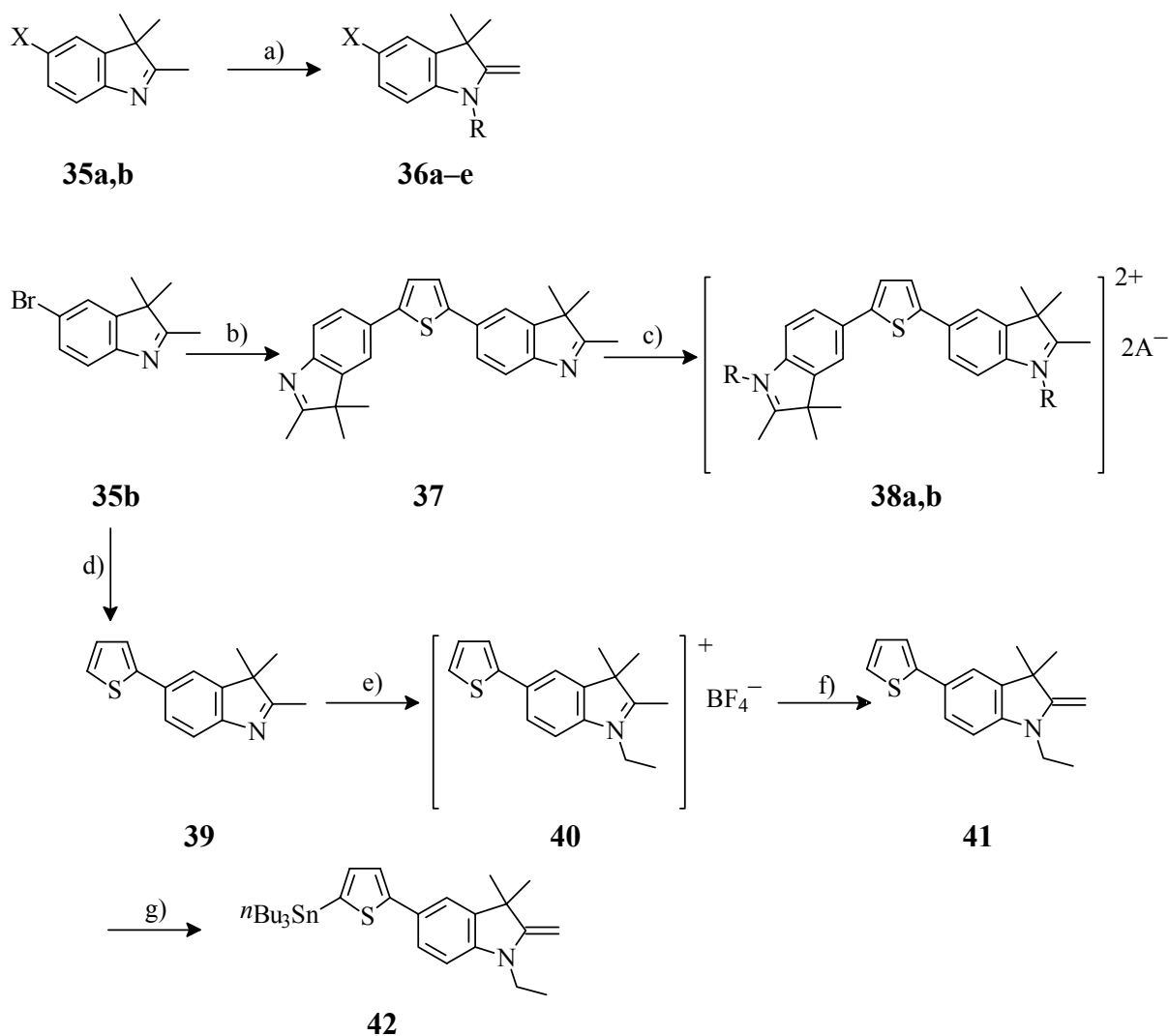
Schema 32: Schematische Darstellung der Synthese des thienylverbrückten pentameren Quadrains **XXXVI**.

3.2.3 Synthesen der Indoleninendgruppenvorläufer

In Schema 33 sind die Synthesewege für die synthetischen Äquivalente der im vorangehenden benutzten „abstrakten“ Methylenbasensynthone **XX**, **XXVI** und **XXVIII** zusammengefaßt. Sie gehen von dem kommerziell erhältlichen 2,3,3-Trimethyl(3*H*)indol **35a** bzw. dem 5-Brom-Derivat **35b**^[94] aus. Die Methylenbasen **36a–e** lassen sich leicht und in sehr guten Ausbeuten (62–80 %) durch *N*-Alkylierung der genannten (3*H*)Indole mit den entsprechenden Alkyljodiden in Anwesenheit von Nitromethan^[91] sowie anschließende Deprotonierung durch

2N NaOH erhalten, wobei die Verbindungen **36a-c** bereits in der Literatur beschrieben sind.^[95] Durch die steigende Kettenlänge der *N*-Alkylsubstituenten wird der zu erwartenden zunehmenden Schwerlöslichkeit der Oligomeren entgegengewirkt.

Zweifache STILLE-Kupplung von 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen^[93] mit **35b** liefert den Baustein **37** in 32 % Ausbeute. Durch *N*-Alkylierung nach den o.a. Verfahren werden die „doppelten“ Quartärsalze **38a** (ca. 82 %) sowie **38b** (ca. 36 %) in nicht analysenreiner Form erhalten. Die deutlichen Unterschiede in den Ausbeuten sind auf Verluste beim Umkristallisieren der erheblich besser löslichen *N*-Butylverbindung zurückzuführen. Wird analog 2-Tributylstannylthiophen mit **35b** zu **39** umgesetzt, ist durch anschließende *N*-Alkylierung mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat^[96] das Quartärsalz **40** (62 %) und durch die oben beschriebene Deprotonierung die korrespondierende Methylenbase **41** (88 %) zugänglich. Die letztgenannten Verbindungen finden zur Herstellung mono- und bithienylsubstituierter Quadrainmonomere (s. Kap. 3.2.6) Verwendung. Daneben wird hieraus die bifunktionale Vorstufe **42** durch regioselektive Lithiierung der Thiopheneinheit und Abfangen der metallorganischen Zwischenstufe mit Tributylstannylthiophen in Anlehnung an bekannte Verfahren^[93] in synthesesauglicher Qualität (ca. 59 %) erhalten.

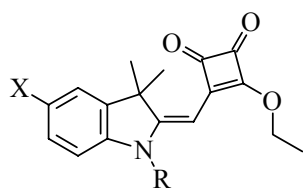
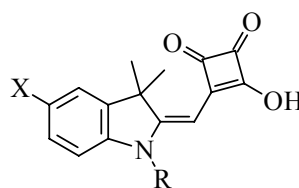


35	36	38
a: X = H	a: X = H, R = Ethyl	a: R = Ethyl, A = I
b: X = Br	b: X = H, R = Butyl	b: R = Butyl, A = BF ₄
	c: X = H, R = Hexyl	
	d: X = Br, R = Butyl	
	e: X = Br, R = Hexyl	

Schema 33: Synthesen der Indoleninendgruppenvorstufen **36–42**; a) 1. Alkyljodid, MeNO₂, reflux, 2. 2N NaOH; b) 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen, (Ph₃P)₄Pd, DMF, 110 °C; c) 1. Alkyljodid, MeNO₂, reflux, (2. NaBF₄); d) 2-Tributylstannylthiophen, (Ph₃P)₄Pd, DMF, 110 °C; e) Et₃O⁺ BF₄⁻, CH₂Cl₂, 0 °C; f) 2N NaOH; g) 1. *n*-BuLi, Diethylether, reflux, 2. Tributylstannylchlorid, -80 °C.

3.2.4 Synthesen der Ethoxycyclobuten-1,2-dione und Hydroxycyclobuten-1,2-dione

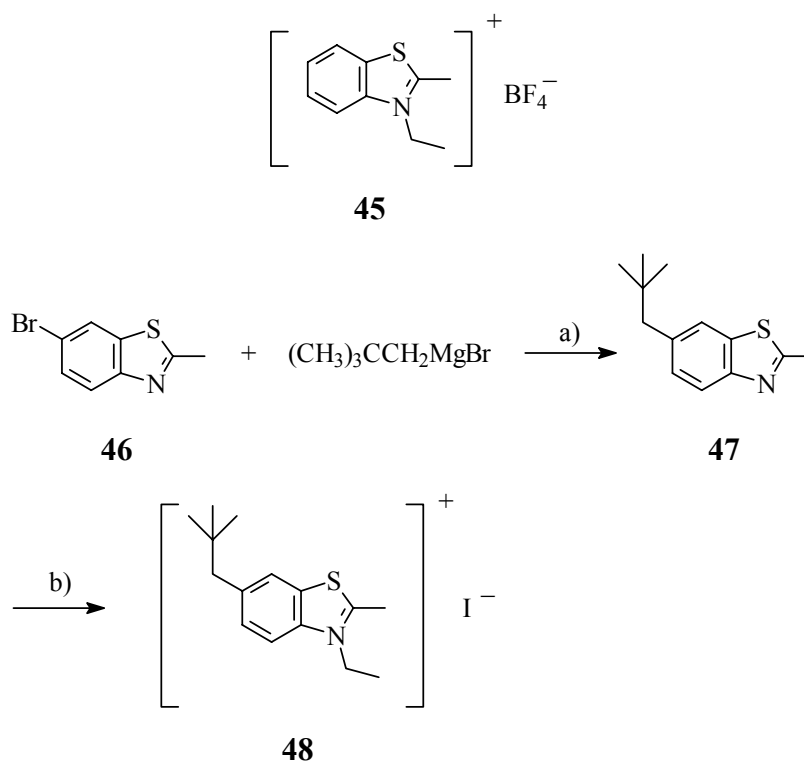
Die bekannte Synthese dieser Vorstufen wurde bereits in Schema 25, S. 49 beschrieben. Die Hydroxycyclobutendione **44a–e** (s. Schema 34) entsprechen den abstrakten Synthonen **XXIV**. Sie werden durch Verseifung aus den Ethoxyverbindungen **43a–e** erhalten und als Rohprodukte (78–92 %) weiter eingesetzt. **43a–e** sind in 29–35 % Ausbeute in für synthetische Zwecke ausreichender Reinheit zugänglich.

**43a–e****44a–e****43, 44****a:** X = H, R = Ethyl**b:** X = H, R = Butyl**c:** X = H, R = Hexyl**d:** X = Br, R = Butyl**e:** X = Br, R = Hexyl

Schema 34: Strukturen der synthetisierten Ethoxy- und Hydroxycyclobuten-1,2-dione **43a–e** bzw. **44a–e**.

3.2.5 Synthesen der Benzothiazolendgruppenvorläufer

Neben den Endgruppenvorstufen auf Indoleninbasis (s. Schema 33, S. 57 und Schema 34, S. 58) werden die folgenden 1,3-Benzothiazolderivate verwendet (s. Schema 35). Die Einführung des 2,2-Dimethylpropyl- (= *neo*-Pentyl-) Substituenten in **47** erfolgt durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach KUMADA^[97] zwischen 6-Brom-2-methyl-1,3-benzothiazol (**46**) (erhalten durch Bromierung von 2-Methyl-1,3-benzothiazol mit Dibromisocyanursäure)^[74] und *neo*-Pentylmagnesiumbromid. Anschließende *N*-Alkylierung^[91] mit Ethyliodid liefert das Quartärsalz **48**.

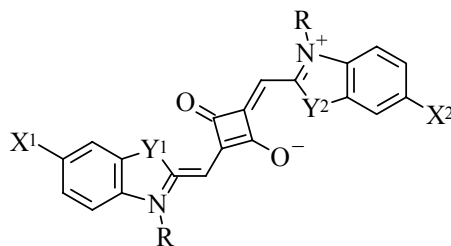


Schema 35: Synthese der verwendeten Benzothiazolendgruppenvorläufer **45** und **48**;
 a) 1. $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{NiCl}_2$, Diethylether, 0°C , 2. reflux; b) Ethyliodid, MeNO_2 , reflux.

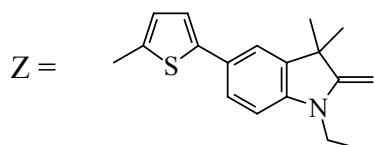
3.2.6 Synthesen der monomeren Quadraine

Die gemäß Schema 25, S. 49 aus den in den Kap. 3.2.3–3.2.5 beschriebenen Vorstufen synthetisierten Quadraine entsprechen der allgemeinen Struktur und den Angaben in Tabelle 5. Die Zwischenprodukte **49h,i** werden im Zuge der Oligomersynthesen (vgl. Schema 30, S. 53 und Schema 32, S. 55 sowie Tabelle 7, S. 62) erhalten.

Tabelle 5: Erläuterungen zu den Strukturen der synthetisierten monomeren Quadraine **49a–g** und der monomeren Zwischenprodukte **49h,i**.



49a–i



49	Edukt 1	Edukt 2	X ¹	X ²	Y ¹	Y ²	R	Ausbeute [%]
a	36a	— ^[a]	H	H	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl	83
b	36e	44c	H	Br	CMe ₂	CMe ₂	Hexyl	ca. 40
c	36d	— ^[a]	Br	Br	CMe ₂	CMe ₂	Butyl	63
d	44a	40	H	2-Thienyl	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl	74
e	41	— ^[a]	2-Thienyl	2-Thienyl	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl	30
f	45	44a	H	H	CMe ₂	S	Ethyl	50
g	48	— ^[a]	<i>neo</i> -Pentyl	<i>neo</i> -Pentyl	S	S	Ethyl	16
h	49b	42	H	Z	CMe ₂	CMe ₂	Hexyl	ca. 67
i	49c	42	Z	Z	CMe ₂	CMe ₂	Butyl	— ^[b]

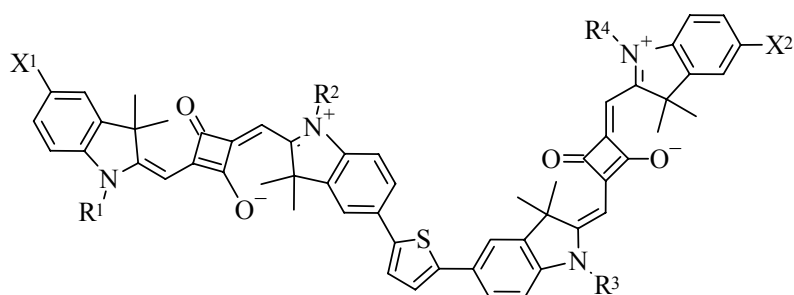
[a]: Quadratsäure; [b]: als Rohprodukt weiter eingesetzt.

3.2.7 Synthesen der oligomeren Quadraine

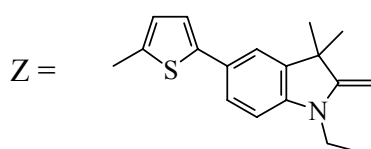
Wie in Kap. 3.2.2 erwähnt, folgen an dieser Stelle weitere Angaben, mit denen sich den dort benutzten abstrakten Synthonen und (Zwischen-)Produkten exakte Strukturen zuordnen lassen (für Angaben zu den Monomeren s. Tabelle 5). Erläuterungen zu den Synthesen sämtlicher Oligomere sind in Tabelle 7, S. 62 zusammengefaßt.

Die dimeren Quadraine werden durch die allgemeine Struktur und die Angaben in Tabelle 6 beschrieben.

Tabelle 6: Erläuterungen zu den Strukturen der synthetisierten dimeren Quadraine **50a–c** und der Zwischenprodukte **50d,e**.

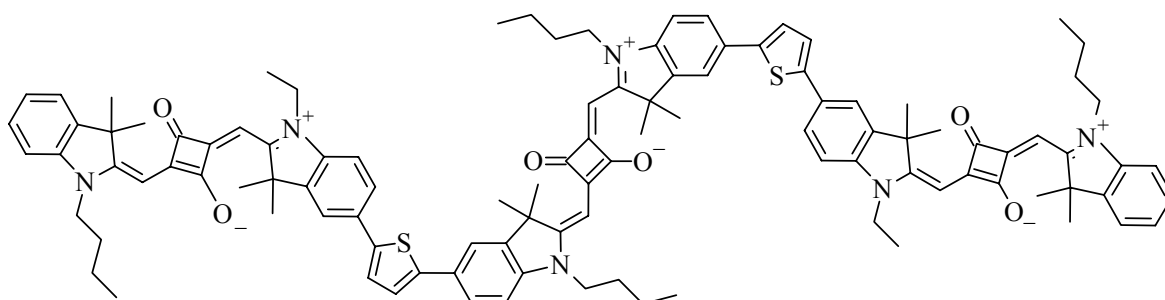


50a–e



50	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
b	H	Br	Hexyl	Hexyl	Ethyl	Hexyl
c	Br	Br	Hexyl	Butyl	Butyl	Hexyl
d	H	Z	Hexyl	Hexyl	Ethyl	Hexyl
e	Z	Z	Hexyl	Butyl	Butyl	Hexyl

Die höheren Oligomere (Trimer–Pentamer) besitzen die nachfolgend aufgeführten Strukturen (Schema 36 und Schema 37).



51

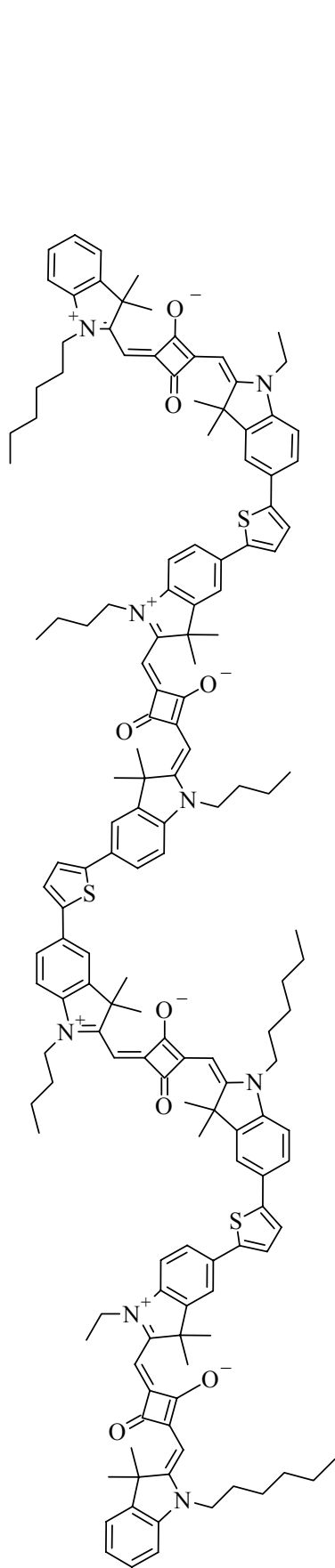
Schema 36: Struktur des synthetisierten thienylverbrückten trimeren Quadrains **51**.

Tabelle 7: Erläuterungen zu den Synthesen der thienylverbrückten oligomeren Quadraine **50a–c**, **51–53**, die Angaben in Klammern entsprechen den abstrakten Synthonen bzw. (Zwischen-)Produkten in den schematischen Darstellungen.

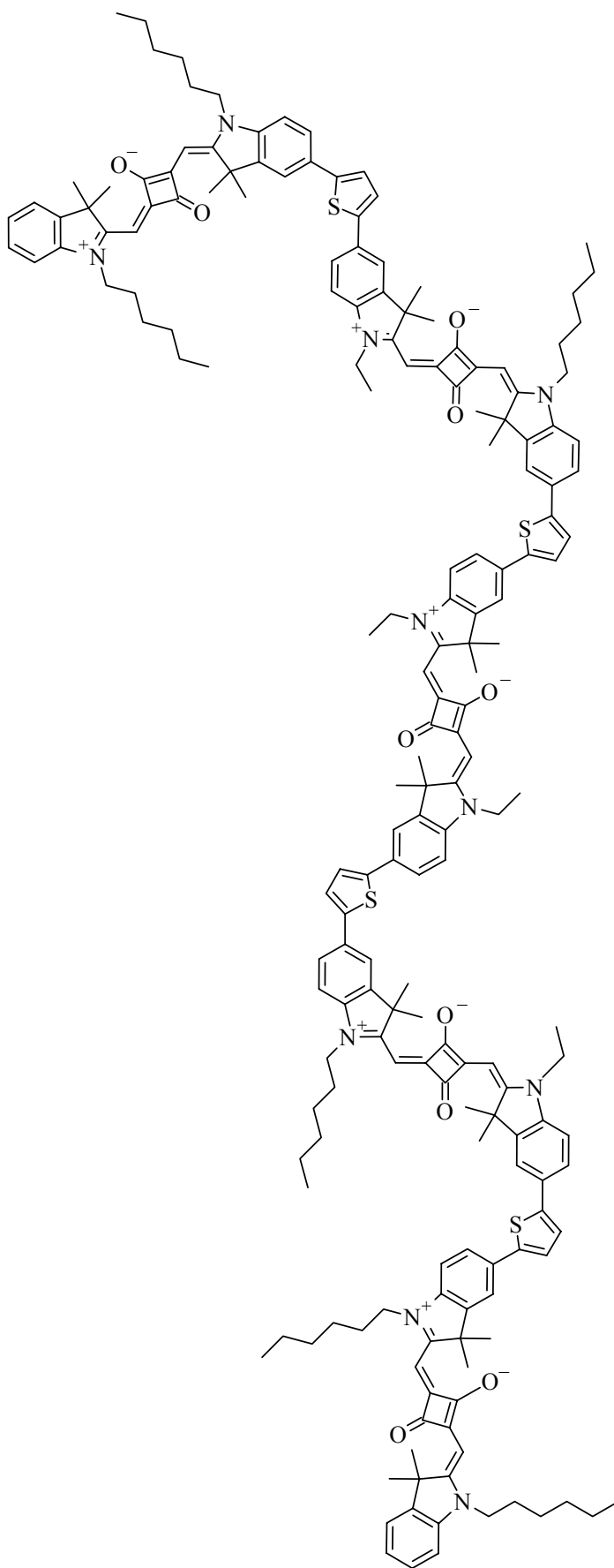
	Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Zwischen- produkt	Edukt 3	Ausbeute [%]
Dimere	50a (XXVII)	38a (XXVI)	44a (XXIV)	—	—	ca. 38 ^[a]
	50b (XXXIV)	49b (XXV)	42 (XXVIII)	49h (XXXIII)	44e (XXIV)	ca. 54 ^[b]
	50c (XXVII)	38b (XXVI)	44e (XXIV)	—	—	ca. 39 ^[a]
Trimer	51 (XXX)	49c (XXI)	42 (XXVIII)	49i (XXIX)	44b (XXIV)	ca. 16 ^[a]
Tetramer	52 (XXXII)	50c (XXVII)	42 (XXVIII)	50e (XXXI)	44c (XXIV)	11 ^[a]
Pentamer	53 (XXXVI)	50b (XXXIV)	42 (XXVIII)	50d (XXXV)	— ^[c]	15 ^[a]

[a]: bezogen auf Edukt 1; [b]: bezogen auf Zwischenprodukt; [c]: Quadratsäure.

Schema 37: (s. nächste Seite) Strukturen der synthetisierten thienylverbrückten oligomeren Quadraine **52** (Tetramer) und **53** (Pentamer).



52



53

4 Eigenschaften

4.1 Eigenschaften der planar fixierten (Mero)cyanine

4.1.1 Röntgenstrukturanalysen

Die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen sind für die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von besonderem Interesse, da sie ein direktes und im Wortsinne „anschauliches“ Bild von der Struktur der untersuchten Verbindung liefern. Bei ihrer Interpretation und vor allem bei der Korrelation mit auf anderem Wege ermittelten Eigenschaften müssen jedoch die Unterschiede in den jeweiligen mikroskopischen Umgebungen der untersuchten Moleküle beachtet werden. Als Folge der Wechselwirkungen der stark dipolaren Merocyaninmoleküle im Festkörper untereinander muß dort von wesentlich höheren Umgebungspolaritäten ausgegangen werden als z.B. in dem für die EOA-Experimente verwendeten Lösungsmittel 1,4-Dioxan. Diese sind zusätzlich aufgrund der unterschiedlichen Packungen nicht für alle Merocyanine identisch.

Neben den individuellen Besonderheiten der drei untersuchten Strukturen werden die folgenden gemeinsamen Strukturelemente diskutiert:

- das **Octahydroanthracengerüst** (ohne Berücksichtigung der Polymethinkette),
- die **Geometrie der N-Atome** und ihrer Substituenten,
- die **Planarität der Polymethinkette**,
- die **Bindungslängen und -winkel innerhalb der Polymethinkette**.

Die Literatur enthält lediglich eine Struktur eines derart planar fixierten Merocyanins (vergleichbar mit **11c,d**), das sich jedoch durch zwei geminale Methylgruppen an C-4 (nach der hier verwendeten Nomenklatur) von den in dieser Arbeit betrachteten Systemen unterscheidet. Die von SHU *et al.* hierzu publizierten Werte^[49] werden daher zum detaillierten Vergleich in Kap. 4.1.1.2 nicht herangezogen.

4.1.1.1 Struktur des Cyanins 15

Symmetrische Cyanine bzw. ihre Struktur und Eigenschaften stellen aufgrund ihres idealen Polymethincharakters einen Standard für die Beurteilung von unterschiedlich stark polarisierten Merocyaninen dar. Die für **15** (s. Abb. 7) bestimmten Bindungslängen und Winkel sind demnach für den Vergleich der Merocyanine **10c** und **11e** (s. Kap. 4.1.1.2) bedeutsam.

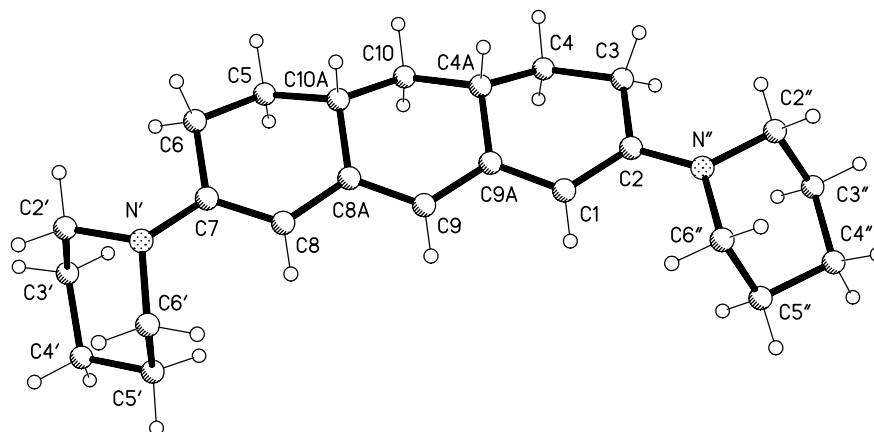


Abb. 7: Struktur des Kations von **15** im Kristall.

Die drei annelierten Sechsringe des **Octahydroanthracengerüsts** nehmen „Halb-Sessel“-Konformationen ein, wobei C-4, C-10 und C-5 jeweils aus den Ebenen herausragen, die durch die anderen fünf Atome definiert sind. Auf diese Weise läßt sich jeder Sechsring durch eine nahezu planare Fünfringebene und einen Dreiring sowie den dazugehörenden Interplanarwinkel kennzeichnen. Der Winkel des Dreirings mit C-4 zur zugehörigen Fünfringebene beträgt 38.99° , wobei die Atome dieser Ebene eine mittlere Abweichung von 6.1 pm von der Planarität aufweisen. Für den Sechsring mit C-10 werden ein Winkel von 41.0° und eine mittlere Abweichung von 1.2 pm beobachtet und für den Ring mit C-5 ein Winkel von 40.3° sowie eine mittlere Abweichung von 1.5 pm. Somit ist die Planarität der Fünfringsubstruktur des äußeren Sechsrings mit C-4 gegenüber derjenigen der beiden anderen merklich gestört.

Die **N-Atome** der beiden Piperidinogruppen sind ebenfalls nicht identisch, da N' um 6.6 pm aus der Ebene der drei dieses Atom umgebenden C-Atome C-7, C-2' und C-6' heraussteht, N'' hingegen um 23.0 pm bezogen auf C-2, C-2'' und C-6''.

Die **Polymethinkette** kann mit einer mittleren Abweichung der C-Atome von der Planarität von 5.1 pm als noch planar angesehen werden. Hervorzuheben sind die größten

Abweichungen, die nicht überraschend innerhalb des am stärksten „gestörten“ Sechsrings mit C-4 (s.o.) beobachtet werden: Die Abweichungen für C-2 und C-9a betragen 7.5 bzw. 7.9 pm und weisen jeweils in unterschiedliche Richtungen bezogen auf die Polymethinkette. Die Abweichungen der N-Atome relativ zur Polymethinebene sind mit 19.7 pm für N' und 42.9 pm für N'' ebenfalls bemerkenswert unterschiedlich.

Eine Erklärung für die zum Teil erheblich verzerrte Struktur von **15** wird in einer starken Wechselwirkungen des Perchlorat-Gegenions mit der Piperidinogruppe um N'' zu sehen sein. Drei der vier O-Atome des ClO_4^- -Ions liegen dabei in Abständen zwischen 261.1 und 282.9 pm zu den H-Atomen an C-2'' und C-6''. Für N' können keine derartigen Kontakte nachgewiesen werden (s. Abb. 8).

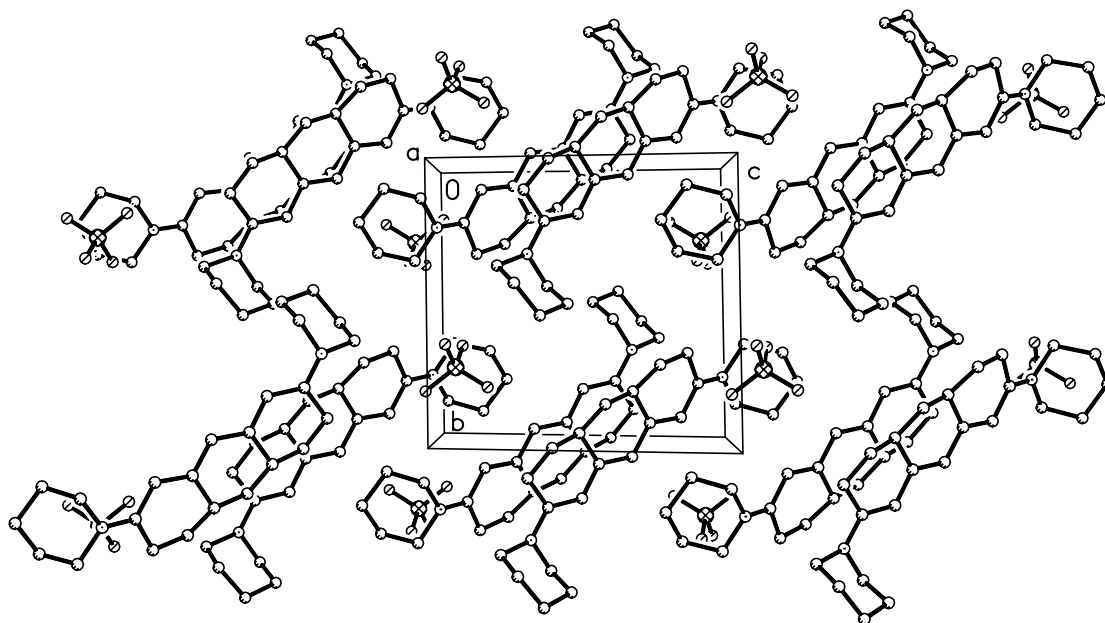


Abb. 8: Packungsbild von **15**.

Wie aus dem Packungsbild ebenfalls hervorgeht, ist eine für Cyanine typische Aggregatbildung^[98] und die damit einhergehende „Stapelung“ nicht zu beobachten. Dies wird augenscheinlich durch die „Halb-Sessel“-Konformation der Sechsringe verhindert, die lediglich die Wechselwirkung zwischen jeweils zwei Chromophoren erlaubt. Die Anordnung eines solchen Paares ist dabei punktsymmetrisch, so daß jeweils C-7, C-8, C-8a usw. des einen Moleküls mit C-2, C-1, C-9a usw. des anderen in räumliche Nähe mit Abständen von 373–381 pm kommen. Diese Werte sind nur geringfügig größer als die von DÄHNE beobachteten intermolekularen Abstände in Aggregaten des vergleichbaren 1,7-Bis-*N,N*-dimethylaminoheptamethiniumperchlorats (354 pm).^[99]

Besonderes Interesse verdient die **Polymethinkette**, deren **Bindungslängen und -winkel** in Tabelle 8 zusammengefaßt sind.

Tabelle 8: Bindungslängen und -winkel zwischen Polymethinkohlentoffatomen sowie Differenzen der Längen benachbarter Bindungen (Δ Bindungslänge) der Polymethinkette des planar fixierten Cyanins **15**.

	Bindungs- winkel / °	Bindungs- länge / pm	Δ Bindungs- länge / pm
N"-C-2	—	132.5	—
N"-C-2 ^[a] -C-1	121.8	—	—
^[b]		141.4	
C-2-C-1-C-9a	123.1		-3.6
^[b]		137.8	
C-1-C-9a-C-9	121.1		-3.3
		140.8	
C-9a-C-9-C-8a	124.0		-2.3
		138.5	
C-9-C-8a-C-8	121.5		-2.2
		140.7	
C-8a-C-8-C-7	124.0		-1.9
		138.8	
C-8-C-7 ^[c] -N'	123.0		—
C-7-N'	—	135.8	—

[a]: durch das Gegenion „gestörte“ Seite; [b]: die Symbole veranschaulichen den „formalen“ Einfach- bzw. Doppelbindungscharakter zwischen den fettgedruckten Positionen; [c]: dem Gegenion abgewandte Seite.

Erwartungsgemäß wirkt sich die o.a. Wechselwirkung des ClO₄⁻-Gegenions mit einer der Piperidino-Endgruppen auch auf die Symmetrie des Chromophors aus. Obwohl sich die Bindungslängen deutlich von den „Grenzwerten“ für Einfach- und Doppelbindungen in Polyenen (ca. 144 bzw. 135 pm, vgl. Kap. 1.2.1) unterscheiden, wird ein vollständiger Ausgleich der Bindungslängen nicht beobachtet. Vielmehr offenbart sich eine „formale“ Alternanz längerer

(C–C-Einfach-) und kürzerer (C=C-Doppel-) Bindungen, was in den Symbolen in Tabelle 8 angedeutet ist. Die Differenz zwischen den Längen benachbarter Bindungen (Δ Bindungslänge) nimmt dabei kontinuierlich von der Seite der durch die Wechselwirkung mit dem Gegenion „gestörten“ Endgruppe an C-2 zur „ungestörten“ an C-7 ab (d.h. die „formalen“ Einfachbindungen werden kürzer und die Doppelbindungen länger). Die errechnete „Brutto“-BLA unter Einbeziehung aller in Tabelle 8 aufgeführten Bindungen beträgt -2.60 pm. Die hier beobachtete Deformation der Polymethinstruktur übersteigt die von DÄHNE für ein vergleichbar „gestörtes“ Heptamethiniumtetraphenylborat (BLA¹¹ von -1.47 pm) erheblich.^[100] Ebenfalls übertroffen wird der von GROTH für die ungeordnete Struktur des analogen Chlorids gefundene BLA-Wert¹¹ von -2.23 pm.^[101]

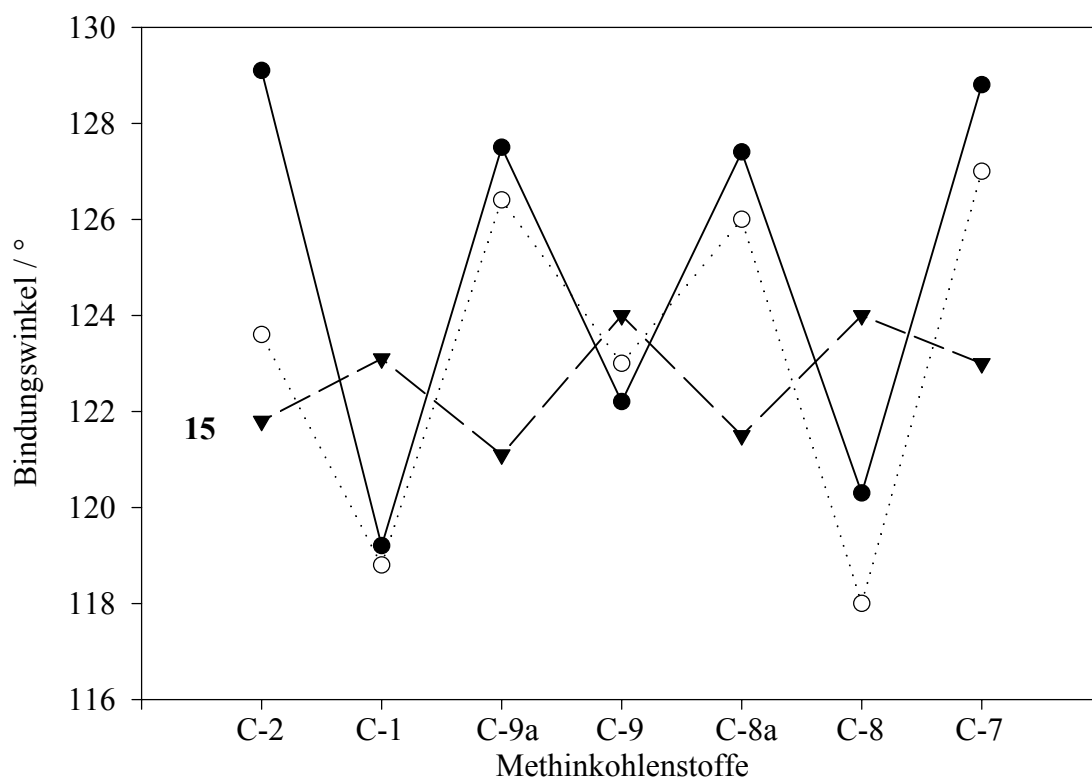


Abb. 9: Inversion der Bindungswinkelalternanz im planar fixierten Cyanin **15** (▼) relativ zu offenkettigen Vergleichsverbindungen (○: Lit.^[99], ●: Lit.^[101]).

¹¹ Die genannten BLA-Werte wurden dabei unter Berücksichtigung der Längen vergleichbarer C–C-Bindungen berechnet und unterscheiden sich z.T. von den Werten in den zitierten Originalarbeiten.

Der Vergleich der Bindungswinkel zwischen den Polymethinkohlenstoffatomen von **15** (s. Tabelle 8) mit denen analoger Positionen in zwei ausgewählten Vergleichsverbindungen^[99,101] macht deutlich, daß das Einbinden der Polymethinkette in das Octahydranthracengerüst zu einer Inversion der in Schema 5, S. 21 beschriebenen Bindungswinkelalternanz in idealen Polymethinen führt (s. Abb. 9). So sind die Winkel an C-1, C-9 und C-8 deutlich aufgeweitet, was auf die Geometrie der annelierten Sechsringsubstrukturen unmittelbar zurückgeführt werden kann.

4.1.1.2 Strukturen der Merocyanine **10c** und **11e**

Die zu diskutierenden gemeinsamen Strukturelemente (vgl. Kap. 4.1.1) von **10c** und **11e** sind in Abb. 10 erläutert und die entsprechenden Werte in Tabelle 9 zusammengefaßt.

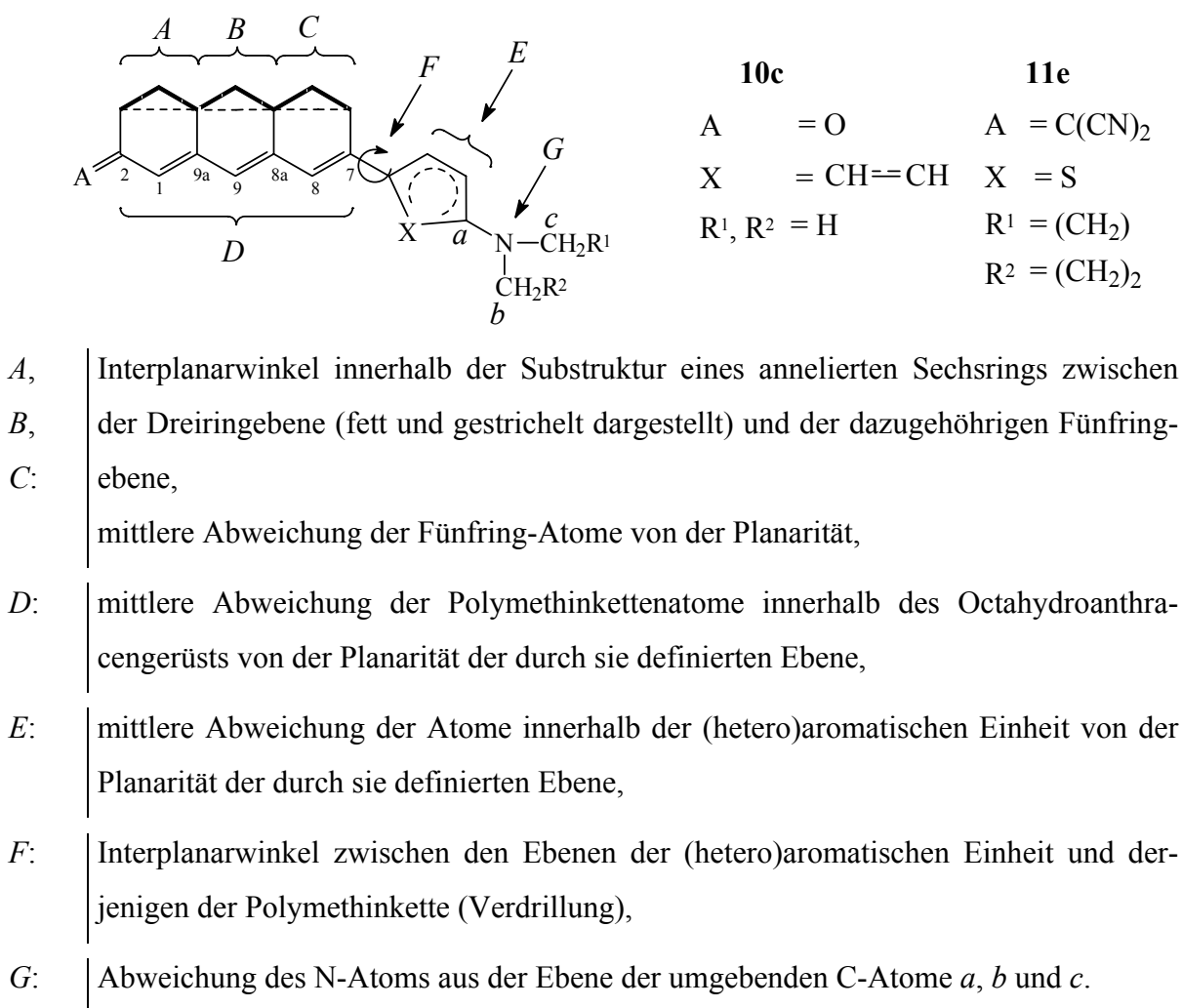


Abb. 10: Erläuterungen zu den Strukturelementen der Merocyanine **10c** und **11e**.

Tabelle 9: Vergleich ausgewählter Strukturelemente der Merocyanine **10c** und **11e** (vgl. Abb. 10, S. 69).

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
10c	46.5 ° 0.6 pm	47.6 ° 2.8 pm	47.0 ° 6.3 pm	4.0 pm	0.5 pm	15.9 °	9.4 pm
11e	45.7 ° 0.9 pm	45.8 ° 1.0 pm	45.5 ° 3.5 pm	1.2 pm	0.6 pm	16.9 °	29.5 pm

Die für die „Halb-Sessel“-Konformation charakteristischen Winkel sind jeweils innerhalb eines der beiden Merocyanine für alle drei annelierten Sechsringe *A–C* annähernd gleich. Im Vergleich analoger Winkel der Verbindungen untereinander werden für **10c** jeweils um ca. 1–2 ° größere Werte gefunden. Deutlicher sind die Unterschiede zum Cyanin **15**, das jeweils um ca. 5 ° kleinere Winkel aufweist. Die Planarität der Fünfringsubstrukturen ist bei den Merocyaninen im äußeren, die „aromatische“ Donorgruppe tragenden Sechsring *C* am stärksten gestört, wiederum bei **10c** in höherem Maße als bei **11e**.

Die Polymethinketten *D* in beiden Merocyaninen sind wesentlich planarer als in **15**.

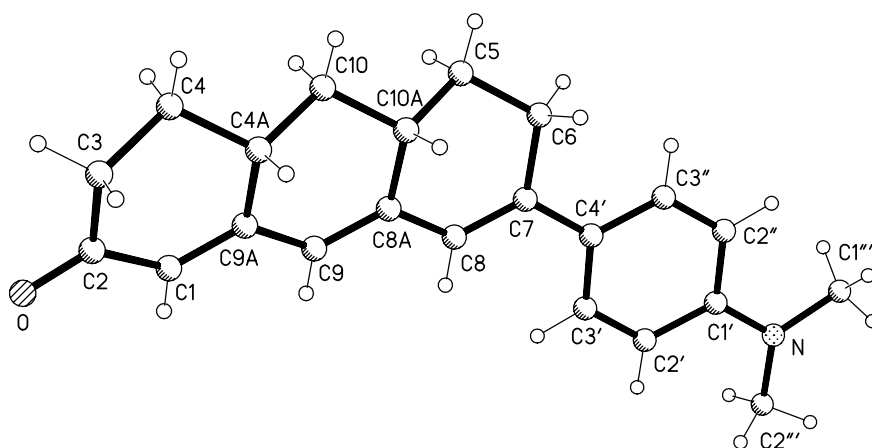


Abb. 11: Struktur von **10c** im Kristall.

Die (hetero)aromatischen Einheiten *E* weichen nur unwesentlich von der Planarität ab. Darüberhinaus zeigen die Bindungslängen innerhalb der Phenyl- bzw. Thienylgruppe

Tabelle 42, S. 242 bzw. Tabelle 44, S. 244) nur geringfügig chinoiden Charakter und deuten somit auf einen nur schwach ausgeprägten Beitrag der ladungstrennten Form zum Grundzustand der Moleküle (vgl. Kap. 1.2.1.) hin.

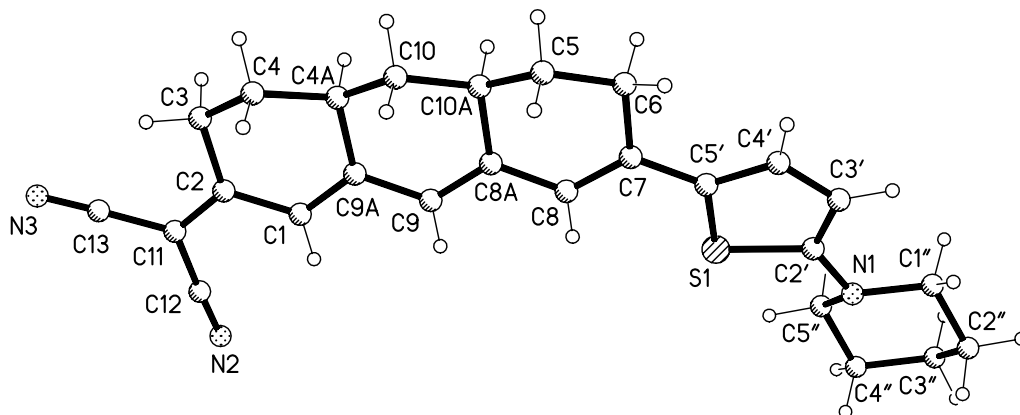


Abb. 12: Struktur von **11e** im Kristall.

Die Verdrillung F ist für **10c** und **11e** annähernd gleich. Die stark gewinkelte Struktur des Chromophors von **11e** (s. Abb. 12) ist bemerkenswert (eine Drehung der Thienylgruppe um 180° um die Bindung C-7–C-5' würde zu einer mehr linearen Anordnung von Donor- und Akzeptorgruppe führen). Dies ist evtl. auf eine Wechselwirkung zwischen dem Proton an C-8 und dem S-Atom zurückzuführen, wobei sich eine fünfgliedrige intramolekulare Ringstruktur aus (C-8)-H, C-8, C-7, C-5' und S-1 ausbildet. (Eine gruppentheoretische Beschreibung der durch derartige Wechselwirkungen gebildeten Strukturen findet sich bei BERNSTEIN *et al.*^[102]) Der Vergleich mit ähnlichen Strukturen von an Thiophen gebundenen Ketten konjugierter C=C-Doppelbindungen aus der Literatur offenbart, daß es deutliche Unterschiede zu geben scheint, je nachdem ob die Polymethinkette – und somit das betrachtete Proton – Teil eines Polyens oder eines Cyanins sind: Der für **11e** bestimmte S...H Abstand ist mit 267 pm deutlich kürzer als die Werte für die entsprechende Distanz zwischen dem S-Atom und dem Proton in der γ -Position in oligoenverknüpften Thiophenen (281.3–287.6 pm).^[103,104,105] Größere Übereinstimmung hingegen besteht zu den Werten (271.3 und 274.5 pm), die für ein Cyanin gefunden wurden.^[106] In gleichem Maße entspricht der Winkel C-8–[(C-8)-H]–S-1 (108.0°) eher den Werten, die für das Cyanin (105.7 und 106.6°) gefunden wurden als denen der Oligoene (102.5 – 104.4°).

Während das N-Atom der *N,N*-Dimethylaminogruppe in **10c** annähernd planar von drei C-Atomen umgeben ist, weist der Stickstoff in der Piperidinogruppe in **11e** eine eher pyramidale Struktur auf. Die Abweichung von der Planarität ist sogar noch um ca. 6 pm größer als in der stark „gestörten“ Piperidinogruppe in **15**.

Die Packungen beider Verbindungen im Kristall sind derart, daß jeweils zwei antiparallel ausgerichtete Moleküle übereinander liegen (s. Abb. 13 und Abb. 14).

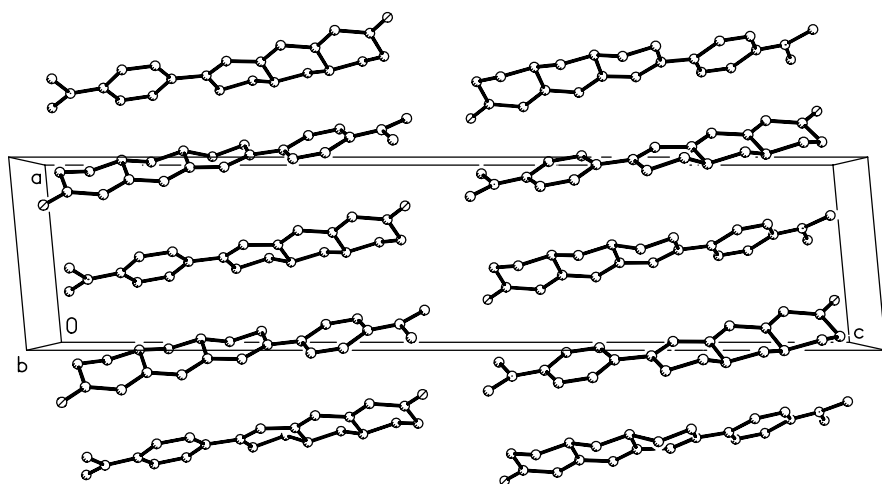


Abb. 13: Packungsbild von **10c**.

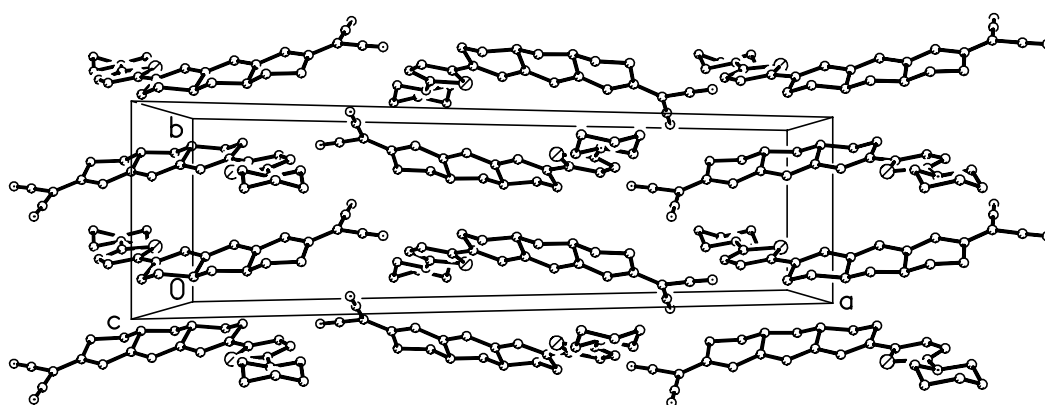


Abb. 14: Packungsbild von **11e**.

Die planar fixierten Polymethinketten der Merocyanine (s. Tabelle 10) zeigen jeweils deutliche BLA mit Werten von -9.07 pm für **10c** und -6.33 pm für **11e**, die diejenige des

„gestörten“ Cyanins **15** erheblich übersteigen. Erwartungsgemäß wird für die Verbindung mit den stärkeren Donor- und Akzeptorgruppen **11e** ein kleinerer Wert als für **10c** gefunden. Der für die Struktur des zu **11c** bzw. **11d** analogen Moleküls von SHU *et al.*^[49] gefundene BLA Wert von -6.13 pm fügt sich in Anbetracht der Genauigkeit gut in den beobachteten Trend ein.

Tabelle 10: Bindungslängen und -winkel zwischen Polymethinkohlenstoffatomen sowie Differenzen der Längen benachbarter Bindungen (Δ Bindungslänge) der Polymethinkette der planar fixierten Merocyanine **10c** und **11e** (vgl. Abb. 10, S. 69).

	10c			11e		
	Bindungs- winkel / °	Bindungs- länge / pm	Δ Bindungs- länge / pm	Bindungs- winkel / °	Bindungs- länge / pm	Δ Bindungs- länge / pm
A ^[a] -C-2-C-1	121.9		—	120.4		—
^[b]		145.2			142.5	
C-2-C-1-C-9a	123.5		−9.8	123.1		−6.0
^[b]		135.4			136.5	
C-1-C-9a-C-9	121.5		−8.0	120.4		−5.6
		143.4			142.1	
C-9a-C-9-C-8a	123.8		−7.6	124.4		−6.4
		135.8			135.7	
C-9-C-8a-C-8	122.7		−8.5	122.3		−6.4
		144.3			142.1	
C-8a-C-8-C-7	125.1		−9.8	124.9		−6.6
		134.5			135.5	
C-8-C-7-Do ^[c]	123.4		—	122.2		—

[a]: **10c**: A = O, **11e**: A = C(CN)₂; [b]: die Symbole veranschaulichen den formalen Einfach- bzw. Doppelbindungscharakter zwischen den fettgedruckten Positionen; [c]: **10c**: Do = *p*-Dimethylaminophenyl, **11e**: Do = 5-Piperidino-2-thienyl.

Die beobachteten alternierenden Bindungswinkel entlang der beiden planar fixierten Polymethinketten entsprechen erwartungsgemäß weitgehend denen im Cyanin **15** gefundenen.

Die Δ Bindungslänge entwickelt sich in den beiden Merocyaninen uneinheitlich. Für **10c** scheinen die Werte von beiden Enden zur Mitte der Polymethinkette jeweils kleiner zu werden, während bei **11e** ein Anstieg von der Akzeptorseite an C-2 zur Donorseite an C-7 zumindest tendenziell beobachtet werden kann. Der Schluß, daß die BLA innerhalb der Polymethinkette in mäßig stark polarisierten oligoenartigen Merocyaninen wie **11e** vom „Akzeptor-Ende“ zum „Donor-Ende“ zunimmt, stimmt mit den Ergebnissen ^1H NMR spektroskopischer Untersuchungen von BLANCHARD-DESCE *et al.* überein.^[107]

Die Verzerrung der symmetrischen Cyaninstruktur in **15** führte innerhalb der Polymethinkette zu alternierenden „formalen“ Einfach- und Doppelbindungen (vgl. Tabelle 8, S. 67). Bei konsequenter Anwendung der Schreibweise der neutralen mesomeren Formen von polyenartigen D/A-Oligoenen auf **15** (vgl. Schema 4, S. 19) könnte somit der „gestörten“ Piperidino-Endgruppe an C-2 die Funktion der Akzeptorgruppe zugeordnet werden. Dieser verringerte Cyanincharakter bzw. teilweise Merocyanincharakter von **15** sollte sich dann auch in dem Gang der BLA widerspiegeln. Der tatsächlich beobachtete Trend von Δ Bindungslänge (Abnahme vom „gestörten“ (formalen Akzeptorseite an C-2) zum „ungestörten“ („formalen Donorseite“ an C-7) Ende) innerhalb der Polymethinkette von **15** stellt jedoch das genaue Gegenteil zu dem für „echte“ Merocyanine wie **11e** beobachteten Zusammenhang dar. Der für **15** beobachtete zunehmende Bindungslängenausgleich kann daher lediglich auf die Abschwächung der durch das Gegenion bedingten „Störung“ entlang der Polymethinkette zurückgeführt werden.

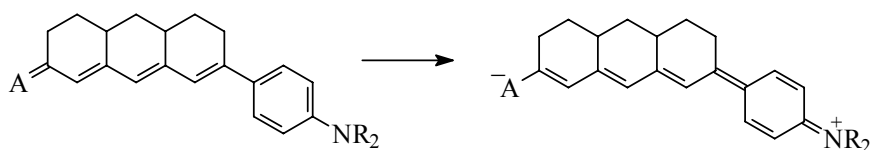
4.1.2 Linear optische Eigenschaften

Die hier vorgenommene Diskussion des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens der (Mero)cyanine **10–14** und **19–21** erfolgt ausschließlich nach „chemischen Kriterien“. Die (Veränderungen der) optischen Eigenschaften werden mit (veränderten) chemischen Strukturparametern in Beziehung gesetzt. Diese sind im Einzelnen:

- die **Natur der Donorgruppen** sowie die Art der (hetero)aromatischen Einheit innerhalb der „aromatischen“ Donorgruppen,
- die **Natur der Akzeptorgruppen**,
- die **Länge der planar fixierten Polymethinkette**,
- die **Gesamtzahl der π -Elektronen des Chromophors**.

4.1.2.1 Variable Strukturelemente

Die in dieser Arbeit verwendeten **Donorgruppen** unterteilen sich prinzipiell in drei Klassen: butylsubstituierte Aromaten, *N,N*-Dialkylaminoaryle und direkt mit der Polymethinkette verknüpfte Dialkylamino- bzw. Piperidinogruppen. Das Fehlen eines Stickstoffatoms mit seinem zur Mesomerie fähigen freien Elektronenpaar in den Gruppen der ersten Klasse bedingt ihren vergleichsweise schwächsten elektronenschiebenden Charakter. Stärkere bzw. „echte“ Donorgruppen liegen in der zweiten Klasse vor, allerdings ist die Einnahme der ladungsgetrennten Form (vgl. Schema 1, S. 8) hier durch die dazu notwendige Überwindung einer „aromatischen Hürde“ d.h. der Aufhebung eines resonanzstabilisierten Systems (der Phenyl- bzw. Thiopheneinheit) erschwert (s. Schema 38). Demzufolge ist die Donorwirkung des direkt angebundenen Aminostickstoffs auf den Chromophor in der letzten Klasse am größten.



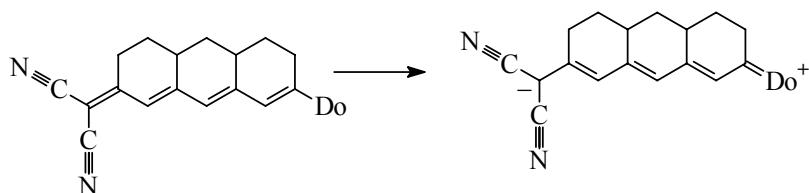
XXXVII

R = Alkyl

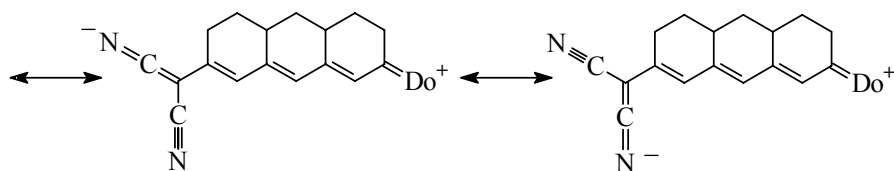
A = Akzeptorgruppe

Schema 38: Überwindung der Resonanzstabilisierung bei der Einnahme der ladungsgetrennten Form eines Merocyanins **XXXVII** mit einer „aromatischen“ Donorgruppe.

Bei den drei verwendeten **Akzeptorgruppen** handelt es sich um die Ketogruppe, die Dicyanomethylen- sowie die 1,3-Diethyl-2-thioxodihydropyrimidin-4,6-dionylideneinheit („Thiobarbitursäurerest“). Der stärkere Akzeptorcharakter der zweiten Gruppe gegenüber der ersten ist auf das Vorhandensein zweier elektronenziehender Nitrilgruppen und der dadurch durch Mesomerie zusätzlich gewonnenen Stabilität zurückzuführen (s. Schema 39).



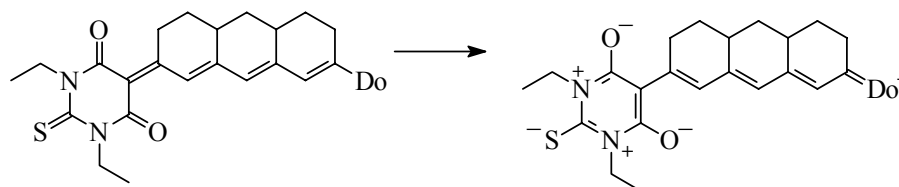
XXXVIII



Do = Donorgruppe

Schema 39: Mögliche mesomere Strukturen der ladungsgetrennten Form eines Merocyanins **XXXVIII** mit einer Dicyanomethylen-Akzeptorgruppe.

Die Thiobarbitursäure-Einheit stellt hier den stärksten Akzeptor dar. Hierfür trägt vor allem die Resonanzstabilisierung dieser Gruppe durch Aromatisierung beim Einnehmen der ladungstrennten Struktur Verantwortung (s. Schema 40):



XXXIX

Do = Donorgruppe

Schema 40: Struktur der ladungstrennten Form eines Merocyanins **XXXIX** mit einer „Thiobarbitursäure“-Akzeptorgruppe.

Die **Länge der planar fixierten Polymethinkette** ist durch die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen bestimmt. Verglichen werden jeweils Moleküle der Heptamethinserie mit ihren um eine Doppelbindung verkürzten Pentamethinanaloga mit identischen Donor- und Akzeptorgruppen.

Die **Gesamtzahl der π -Elektronen** errechnet sich aus denen der Donor- und Akzeptorgruppen und denen der Polymethinkette; zur Ermittlung wurde das Verfahren von GORMAN und MARDER angewandt.^[17b]

N-Atom der Donorgruppe:	2 π -Elektronen,
aromatische (Phenyl- oder Thienyl-)Einheit:	4 π -Elektronen,
jede konjugierte C=C-Doppelbindung (auch die zur Akzeptorgruppe):	2 π -Elektronen,
Dicyanomethyleneinheit:	2 π -Elektronen,
„Thiobarbitursäuregruppe“:	6 π -Elektronen.

Da an dieser Stelle lediglich die mit einer Strukturänderung (z.B. dem Einführen einer anderen Akzeptorgruppe) einhergehende Änderung der π -Elektronenzahl berücksichtigt werden soll, wird anstelle einer zusammenfassenden Auflistung der Zahlen wenn erforderlich im Text

explizit darauf verwiesen. Eine entsprechende Übersicht findet sich in anderem Zusammenhang in Kap. 4.1.3.2 (Tabelle 19, S. 103 und Tabelle 20, S. 104).

4.1.2.2 Einflüsse der Molekülstruktur auf die lineare UV/Vis-Absorption

Ein zunächst qualitativ vorgenommener Vergleich der Absorptionsspektren ergibt in weitgehender Übereinstimmung mit den anhand der Literatur erwarteten Verhältnissen folgendes Bild: Alle Heptamethinmerocyanine **10a–e** und **11a–e** mit „aromatischen“ Donorgruppen weisen breite Absorptionsbanden mit Maxima zwischen 372 und 582 nm in CHCl₃ auf (Halbwertsbreite von **11e**: $\tilde{\nu}_{1/2} = 4600 \text{ cm}^{-1}$; s. Abb. 15 und Abb. 16 sowie Tabelle 11, S. 84). Die Skalierung der Ordinaten (molarer Extinktionskoeffizient) wurde bewußt einheitlich gewählt, um den direkten Vergleich der Absorptionsspektren aller Verbindungen zu ermöglichen.

Betrachtet man zunächst die Gruppe der Ketone **10a–e**, so absorbieren **10a,b** bei den kürzesten Wellenlängen. Diese Verbindungen enthalten wie oben beschrieben nur sehr schwache Donorgruppen, wobei sich allerdings die Butylthienylgruppe in **10b** im Vergleich zu der analogen Phenylgruppe in **10a** als stärker „elektronenschiebend“ zeigt (leichte Bathochromie des Absorptionsmaximums).

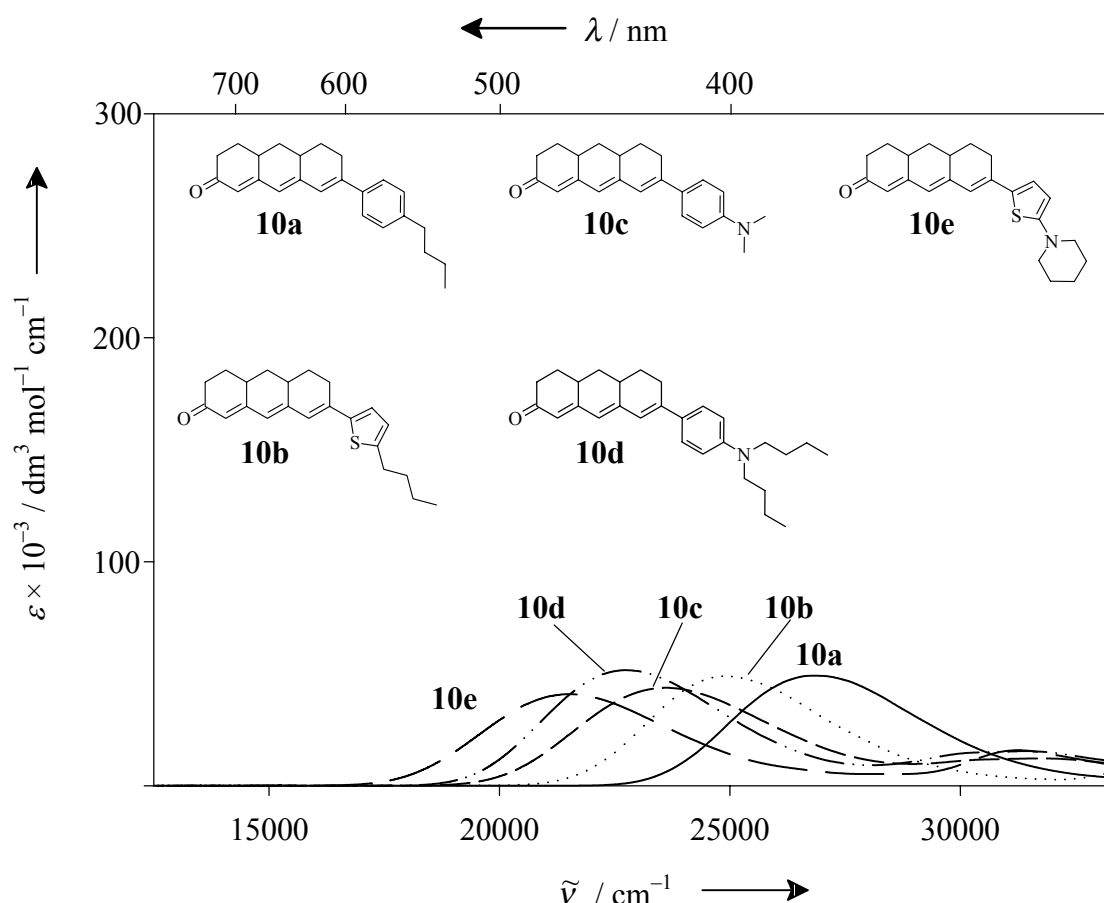


Abb. 15: Strukturen und Absorptionsspektren der Merocyanine **10a–e** in CHCl_3 bei 298 K.

Die Farbstoffe **10c–e** mit den *N,N*-Dialkylaminoarylgruppen absorbieren dagegen deutlich längerwellig. Die bathochrom verschobene Absorption des Thiophenderivats **10e** gegenüber denjenigen der beiden Phenylverbindungen **10c,d** erklärt sich durch die oben beschriebene niedrigere „aromatische Hürde“. Der Extinktionskoeffizient von **10e** (s. Tabelle 14) ist dagegen kleiner als der von **10c,d**, was auf die unterschiedliche Geometrie des Aminostickstoffs zurückgeführt werden kann: Die nahezu planare Anordnung der Methyl- bzw. Butylgruppen um das N-Atom in **10c** bzw. **10d** erlaubt eine bessere Überlappung des freien p-Orbitals mit dem π -System der Polymethinkette als in der eher pyramidalen Piperidinogruppe.^[108]

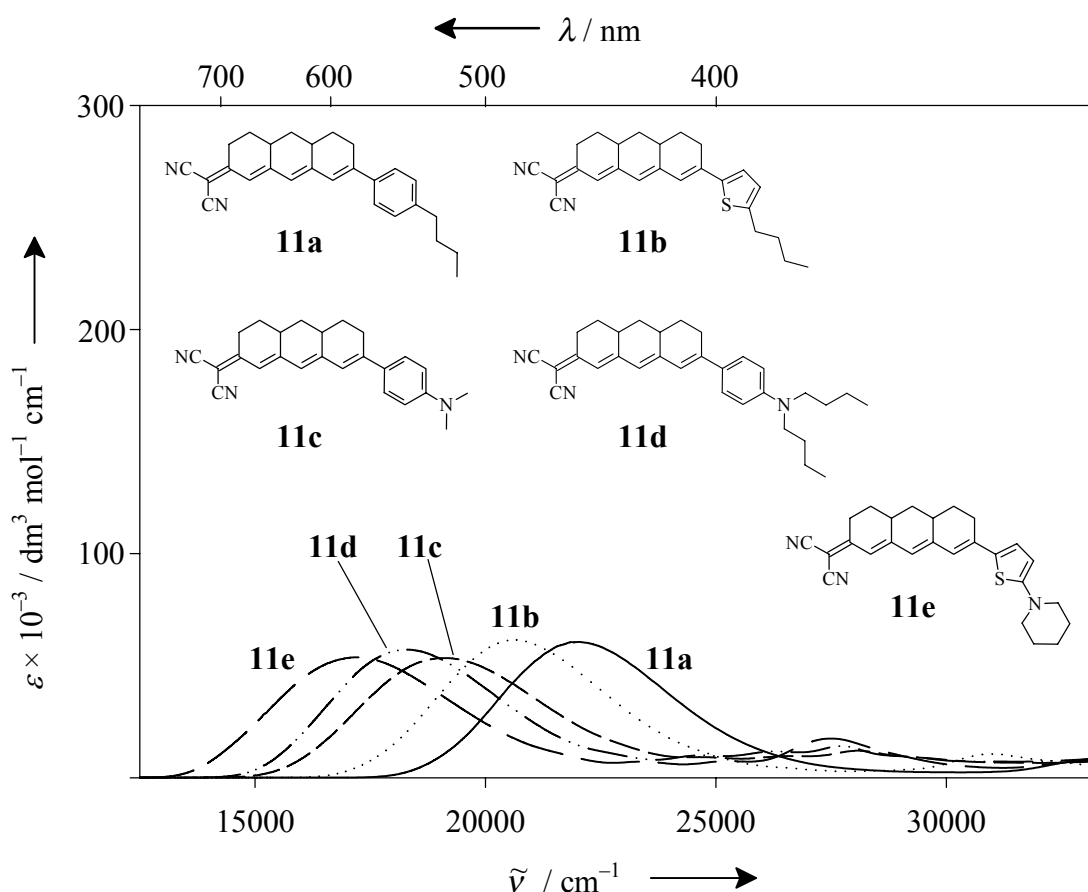


Abb. 16: Strukturen und Absorptionsspektren der Merocyanine **11a–e** in CHCl_3 bei 298 K.

Das Einführen der Dicyanomethylengruppe an die Stelle der Ketogruppe bedingt neben der Verstärkung des elektronenziehenden Charakters der Akzeptorgruppe eine Verlängerung des Chromophors um zwei π -Elektronen. Beide zusammen bedingen die deutliche Bathochromie der Absorptionsmaxima der Verbindungen **11a–e** (s. Abb. 16) verglichen mit denjenigen der zugrundeliegenden Ketone **10a–e**. Ebenso wie bei den Ketonen absorbieren die Thiophenderivate längerwellig als die Phenylverbindungen.

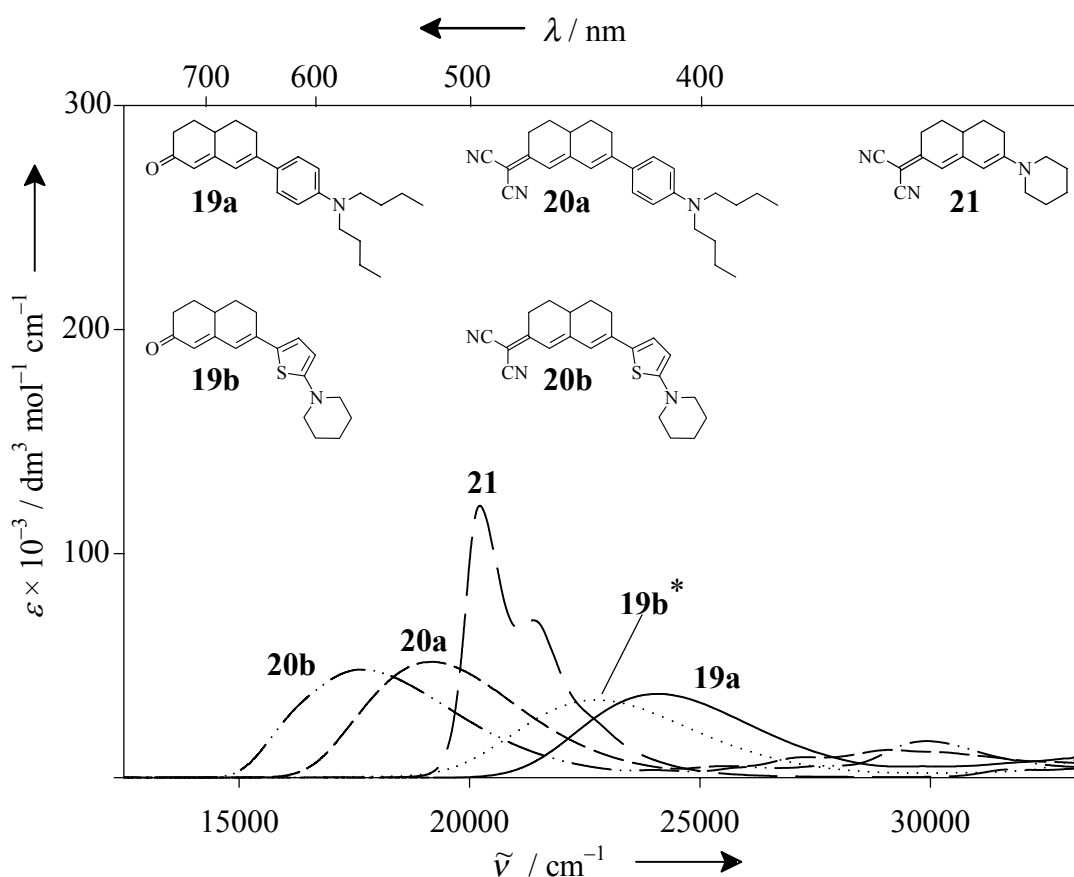


Abb. 17: Strukturen und Absorptionsspektren der Merocyanine **19–21** in CHCl_3 (* in CH_2Cl_2) bei 298 K.

Eine **Verlängerung der Polymethinkette** um eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bewirkt ebenfalls Bathochromie: Die Heptamethinderivate absorbieren generell bei größeren Wellenlängen als ihre verkürzten Homologen (s. Abb. 17). Die Bandenhabitus entsprechen denen der Heptamethinderivate (**20b**: $\tilde{\nu}_{1/2} = 4100 \text{ cm}^{-1}$).

Die Sonderstellung der Merocyanine **13**, **14** und **21** ist offensichtlich, da die Habitus ihrer Absorptionsbanden (s. Abb. 17 und Abb. 18) angedeuteten (**14**) bzw. ausgeprägten (**13**, **21**) Cyanincharakter aufweisen (vgl. die Bande von **15** in Abb. 18). Die Bande des Cyanins **15** weist mit einer Halbwertsbreite von $\tilde{\nu}_{1/2} = 750 \text{ cm}^{-1}$ die typische Schärfe auf. Die des cyaninartigen Merocyanins **13** ist mit $\tilde{\nu}_{1/2} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls bedeutend schmaler als die der polyenartigen (s.o.).

Die starke Polarisierung in die Nähe des bzw. in das „Cyanin-Limit“ erfolgt durch die Kombination der starken, direkt mit der Polymethinkette verknüpften Piperidino-Donorgruppe mit den starken Akzeptorgruppen Dicyanomethylen bzw. *N,N*-Diethylthioxodihydropyrimidindionyliden („Thiobarbitursäure“). Im Gegensatz dazu reicht der Elektronenzug der Ketogruppe im vinylogenen Amid **12** nicht aus, diese Verbindung so

stark zu polarisieren; daher entspricht die Absorptionsbande in ihrer Form denen der Ketone **10a–e**.

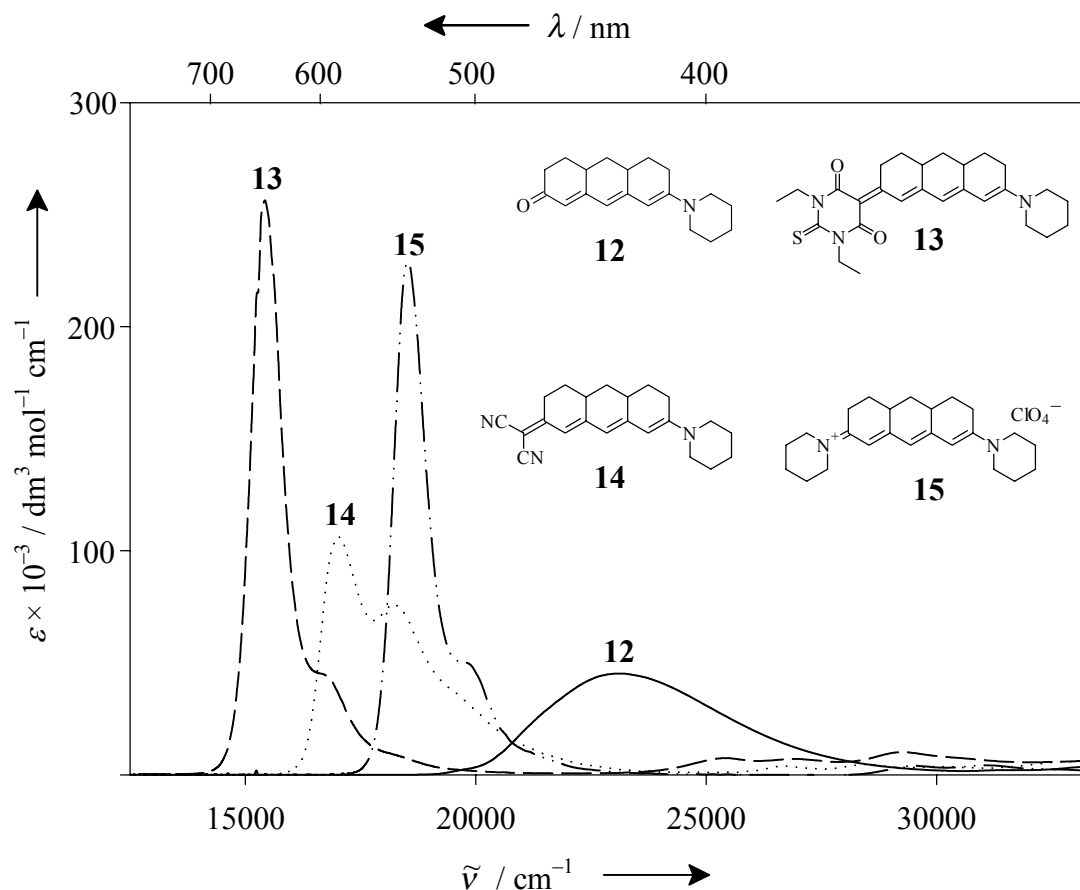


Abb. 18: Strukturen und Absorptionsspektren der Merocyanine **12–14** sowie des Cyanins **15** in CHCl_3 bei 298 K.

Betrachtet werden sollen nun die Unterschiede der Absorptionseigenschaften von Verbindungen, die sich in lediglich *einem* der drei ersten in Kap. 4.1.2 genannten Strukturparameter (Natur der Donorgruppe bzw. der Akzeptorgruppe oder der Länge der Polymethinkette) unterscheiden. Ein quantitativer Vergleich derart korrespondierender Verbindungen (s.u.) ist anhand der Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\tilde{\nu}$) möglich.

Zum Vergleich wird eine Verbindung **X** formal¹² durch Veränderung eines der o.a. Parameter in eine korrespondierende Verbindung **Y** überführt (**X**→**Y**, s. Tabelle 11, S. 84 und Tabelle 12, S. 85).

¹² Dies ist nicht in jedem Fall durch eine „reale“ chemische Umwandlung erreichbar. Z.B. gelingt der Übergang eines Ketons in ein korrespondierendes Methandicarbonitril durch eine einfache chemische Reaktion, die Umwandlung eines Pentamethin- in ein Heptamethinmerocyanin mit Dicyanomethylen-Akzeptorgruppe hingegen nicht.

Auf den stärkeren Donorcharakter der Butylthienylgruppe in im Vergleich zu den Phenylkomponenten wurde bereits hingewiesen. Der bathochrome Effekt des Heteroaromaten ist in Kombination mit dem schwachen Keto-Akzeptor (**10a**→**10b**: $\Delta\tilde{\nu} = -2000\text{ cm}^{-1}$) größer als mit der stärkeren Dicyanomethylengruppe (**11a**→**11b**: $\Delta\tilde{\nu} = -1450\text{ cm}^{-1}$; s. Tabelle 11).

Um einen einheitlichen Vergleich des Einflusses der „aromatischen“ Dialkylaminoaryl-Donorgruppen sowohl bei den Heptamethinen als auch bei den Pentamethinen vornehmen zu können, werden nur die (für beide Kettenlängen vorhandenen) Dibutylaminophenyl-derivate **10d** und **11d** herangezogen. Diese absorbieren deutlich längerwellig als ihre Dimethylanaloga **10c** bzw. **11c**. Die Einführung der stärkeren „aromatischen“ Donorgruppe Piperidinothienyl führt unabhängig von der Natur der Akzeptorgruppe (Keto- bzw. Dicyanomethylen-) jeweils zu vergleichbaren Rotverschiebungen der Absorptionsmaxima (**10d**→**10e**: $\Delta\tilde{\nu} = -1200\text{ cm}^{-1}$; **11d**→**11e**: $\Delta\tilde{\nu} = -1100\text{ cm}^{-1}$). Etwas ausgeprägter ist dieser Effekt bei den Pentamethinderivaten (**19a**→**19b**: $\Delta\tilde{\nu} = -1500\text{ cm}^{-1}$, **20a**→**20b**: $\Delta\tilde{\nu} = -1600\text{ cm}^{-1}$).

Da mit dem Austausch der Keto- gegen die Dicyanomethylen-Akzeptorgruppe nicht nur eine Verstärkung des Elektronenzuges, sondern auch eine Verlängerung des Chromophors um zwei π -Elektronen verbunden ist, überrascht es nicht, daß die beobachteten Bathochromien erheblich größer ausfallen als beim Austausch der Donorgruppen. Im einzelnen (s. Tabelle 12) fällt auf, daß die butylphenyl-substituierte Verbindung **10a** wesentlich empfindlicher als das Thienyl-Analogon **10b** auf den Austausch der Akzeptorgruppe reagiert (**10a**→**11a**: $\Delta\tilde{\nu} = -4900\text{ cm}^{-1}$, **10b**→**11b**: $\Delta\tilde{\nu} = -4300\text{ cm}^{-1}$). Die *N,N*-dialkylaminoaryl-substituierten Heptamethine unterscheiden sich dagegen kaum (**10d**→**11d**: $\Delta\tilde{\nu} = -4500$ bzw. **10e**→**11e**: $\Delta\tilde{\nu} = -4400\text{ cm}^{-1}$). Auch hier ist der bathochrome Effekt bei den Pentamethinen deutlicher ausgeprägt (**19a**→**20a**: $\Delta\tilde{\nu} = -4800\text{ cm}^{-1}$, **19b**→**20b**: $\Delta\tilde{\nu} = -4900\text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 11: Wellenlängen und -zahlen (λ_{\max} und $\tilde{\nu}_{\max}$) der Absorptionsmaxima der Merocyanine **10–14** und **19–21** in CHCl_3 bei 298 K sowie Verschiebung des Maximums durch Variation der Donorgruppe ($\Delta\lambda$ und $\Delta\tilde{\nu}$).

			λ_{\max}	Vergleich von	$\Delta\lambda$	$\Delta\tilde{\nu}$
			/ nm		/ nm	/ cm^{-1}
Hepta- methine	Ketone	10a	372	10a→10b	30	−2000
		10b	402	—	—	—
		10c	424	10c→10e	40	−2000
		10d	440	10d→10e ^[a]	24	−1200
		10e	464	—	—	—
		12	428	—	—	—
	Methandi- carbonitrile	11a	454	11a→11b	32	−1450
		11b	486	—	—	—
		11c	524	11c→11e	58	−1900
		11d	548	11d→11e ^[b]	34	−1100
		11e	582	—	—	—
		14	588	—	—	—
	— ^[c]	13	648	—	—	—
Penta- methine	Ketone	19a	416	19a→19b	28	−1500
		19b	444	—	—	—
	Methandi- carbonitrile	20a	520	20a→20b	48	−1600
		20b	568	—	—	—
		21	494	—	—	—

[a]: direkter Vergleich mit **19a→19b** möglich; [b]: direkter Vergleich mit **20a→20b** möglich;

[c]: „Thiobarbitursäurederivat“.

Tabelle 12: Verschiebung der Wellenlängen der Absorptionsmaxima ($\Delta\lambda$ und $\Delta\tilde{\nu}$) der Merocyanine **10–14** und **19–21** in CHCl_3 bei 298 K (s. Tabelle 11) durch Variation der Akzeptorgruppe und der Polymethinkettenlänge.

Variation der		Akzeptorgruppe		Polymethinkettenlänge		
	Vergleich von	$\Delta\lambda$	$\Delta\tilde{\nu}$	Vergleich von	$\Delta\lambda$	$\Delta\tilde{\nu}$
		/ nm	/ cm^{-1}		/ nm	/ cm^{-1}
Hepta-methine	10a→11a	82	−4900	—	—	—
	10b→11b	84	−4300	—	—	—
	10c→11c	100	−4500	—	—	—
	10d→11d^[a]	108	−4500	—	—	—
	10e→11e	118	−4400	—	—	—
Penta-methine	19a→20a	104	−4800	—	—	—
	19b→20b	124	−4900	—	—	—
—	—	—	—	19a→10d	24	−1300
—	—	—	—	19b→10e	20	−1000
—	—	—	—	20a→11d	28	−1000
—	—	—	—	20b→11e	14	−400
Hepta-methine	12→14	160	−6400	—	—	—
	12→13	220	−8000	—	—	—
—	—	—	—	21→14	94	−3200

[a]: direkter Vergleich mit **19a→20a** möglich.

Die Rotverschiebungen der Absorptionsmaxima durch Verlängerung der Polymethinkette (s. Tabelle 12) sind für die verschiedenen Kombinationen starker und schwacher „aromatischer“ Donorgruppen sehr unterschiedlich: Dem für die „schwach-schwach“-substituierten Merocyanine (*N,N*-Dibutylaminophenyl-Donor und Keto-Akzeptor) erhaltene hohe Wert (**19a→10d**: $\Delta\tilde{\nu} = -1300 \text{ cm}^{-1}$) steht ein auffallend kleiner für die „stark-stark“-substituierten gegenüber (Piperidinothienyl-Donor und Dicyanomethylen-Akzeptor; **20b→11e**: $\Delta\tilde{\nu} = -400 \text{ cm}^{-1}$). Die zwei entsprechenden „schwach-stark“ Kombinationen ergeben dagegen mittlere und identische Werte (**19b→10e**, **20a→11d**: $\Delta\tilde{\nu} = -1000 \text{ cm}^{-1}$).

In der Gruppe der Merocyanine mit einem direkt mit der Polymethinkette verbundenen Piperidino-Donor werden durch den Austausch der Ketogruppe in **12** gegen stärkere Akzeptoren neben der o.a. Änderung des Bandenhabitus auch die größten Bathochromien beobachtet. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Einführung der „Thiobarbitursäuregruppe“ ist größer als bei der Dicyanomethylengruppe (**12**→**13**: $\Delta\tilde{\nu} = -8000$, **12**→**14**: $\Delta\tilde{\nu} = -6400 \text{ cm}^{-1}$). Dies ist sowohl auf den stärkeren Elektronenzug als auch auf die unterschiedliche Erhöhung der π -Elektronenanzahl (6 bzw. 2 π -Elektronen) zurückzuführen. Ebenfalls hervorzuheben ist der Einfluß der Polymethinkettenlänge auf die cyaninartigen Moleküle **21** und **14**: Die mit der Einführung einer zusätzlichen C=C-Doppelbindung beobachtete Rotverschiebung entspricht für **21**→**14** mit $\Delta\lambda = 94 \text{ nm}$ (bzw. $\Delta\tilde{\nu} = -3200 \text{ cm}^{-1}$) in etwa dem für homologe Reihen von Cyaninen typischen „Vinylensprung“ von 100 nm.

4.1.2.3 Solvatochromie der linearen UV/Vis-Absorption

Das Solvatochromieverhalten sämtlicher Merocyanine mit „aromatischen“ Donorgruppen sowie des vinylogenen Amids **12** in den hier verwendeten Lösungsmitteln ist tendenziell einheitlich: Unter weitgehender Beibehaltung der breiten Form der Absorptionsbande folgt einer zunächst positiven Solvatochromie beim Übergang vom unpolarem Medium (Toluol) zu Lösungsmitteln mittlerer Polarität (CHCl_3 und CH_2Cl_2) eine leicht negative bei weiterer Erhöhung der Polarität (Acetonitril). In polar-protischer Umgebung (MeOH) wird wiederum eine positive Verschiebung (relativ zu den Verhältnissen in Acetonitril) beobachtet (s. Tabelle 13, S. 87 und Tabelle 14, S. 88). Der Solvatochromieumfang ist generell recht gering und beträgt $600\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ (bzw. 4300 cm^{-1} für **12**). Vor dem Hintergrund der Meßgenauigkeit des Spektrometers ($\pm 2 \text{ nm}$) sowie der Tatsache, daß zwar für die Spektroskopie geeignete („Uvasole“), nicht jedoch unmittelbar vor den Messungen frisch gereinigte und getrocknete Lösungsmittel verwendet wurden, muß eine quantitative Diskussion mit größerer Vorsicht durchgeführt werden als im vorigen Abschnitt. Eine Zusammenfassung der maximalen Absorptionswellenlängen sowie der entsprechenden Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Lösungsmittel findet sich in Tabelle 14; die dort angegebenen Polaritätsparameter verstehen sich lediglich als Orientierung (s.o.).

Tabelle 13: Maximale Solvatochromie der Absorptionsmaxima der Merocyanine **10–14** und **19–21** in aprotischen Lösungsmitteln (max. $|\Delta \tilde{\nu}|$) und ggf. unter Berücksichtigung der Messungen in MeOH erhaltene größere Werte (max. $|\Delta \tilde{\nu}_{(\text{H})}|$) bei 298 K.

			max. $ \Delta \tilde{\nu} $ / cm^{-1}	max. $ \Delta \tilde{\nu}_{(\text{H})} $ / cm^{-1}
Hepta- methine	Ketone	10a	750	900
		10b	750	—
		10c	700	800
		10d	1000	1200
		10e	700	900
		12	1800	4300 ^[a]
	Methandi- carbonitrile	11a	500	—
		11b	600	—
		11c	500	—
		11d	750	—
		11e	750	—
		14	1900 ^[b]	—
	— ^[c]	13	500	3200
Penta- methine	Ketone	19a	1000	1400
		19b	850	1300
	Methandi- carbonitrile	20a	600	—
		20b	900	—
		21	250	—

[a]: Ausbildung eines zweiten Maximums; [b]: unter Berücksichtigung der Werte in DMSO (s. Kap. 6.3.1.3.7, S. 184) und Toluol (s. Tabelle 14, S. 88 und Abb. 21, S. 91); [c]: „Thiobarbitursäurederivat“.

Tabelle 14: Wellenlängen (λ_{\max}) und Extinktionskoeffizienten (ϵ_{\max}) der Absorptionsmaxima der (Mero)cyanine **10–15** und **19–21** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 298 K.

E_T^N	Toluol		Chloroform		Dichlormethan		Acetonitril		Methanol	
	(0.099)		(0.259)		(0.309)		(0.460)		(0.762)	
	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} $\times 10^{-3}$ / [a]	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} $\times 10^{-3}$ / [a]	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} $\times 10^{-3}$ / [a]	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} $\times 10^{-3}$ / [a]	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} $\times 10^{-3}$ / [a]
19a	398	(37.6)	416	(37.3)	410	(37.6)	404	(38.3)	422	(36.8)
19b	428	(36.6)	444	(23.6)	440	(34.7)	432	(34.3)	454	(32.5)
20a	504	(51.2)	520	(51.7)	518	(50.0)	510	(48.6)	518	(51.2)
20b	540	(46.0)	568	(48.2)	564	(47.2)	560	(42.8)	568	(47.9)
21	488	(70.6)	494	(121.3)	494	(135.8)	490	(151.6)	490	(162.9)
10a	362	(46.6)	372	(49.1)	368	(49.7)	362	(50.8)	374	(48.2)
10b	394	(45.4)	402	(48.9)	398	(48.9)	390	(48.8)	400	(48.6)
10c	412	(41.9)	424	(43.7)	420	(45.6)	412	(43.5)	426	(41.6)
10d	422	(46.3)	440	(51.6)	434	(46.2)	426	(46.2)	444	(45.2)
10e	450	(40.8)	464	(40.9)	460	(40.4)	450	(38.5)	468	(39.4)
12	402	(42.3)	428	(47.7)	434	(45.2)	424	(44.8)	— ^[b]	—
11a	448	(58.5)	454	(60.6)	452	(60.1)	444	(59.5)	448	(62.4)
11b	476	(57.3)	486	(61.6)	480	(61.4)	472	(61.3)	474	(60.8)
11c	510	(52.7)	524	(53.4)	520	(52.2)	510	(47.4)	516	(48.9)
11d	526	(50.0)	548	(57.2)	544	(57.5)	534	(56.8)	538	(55.6)
11e	558	(53.0)	582	(53.7)	578	(49.2)	568	(49.0)	— ^[c]	—
14	534	(66.7)	588	(106.5)	588	(128.6)	586	(161.7)	588	(201.8)
13	640	(153.3)	648	(256.4)	644	(238.6)	628	(112.5)	538	(48.2)
15	— ^[c]	—	540	(228.8)	540	(283.2)	534	(231.5)	534	(258.5)

[a]: $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; [b]: Zersetzung?; [c]: zu geringe Löslichkeit.

Vergleicht man die unterschiedlich stark ausgeprägten Solvatochromien einmal ausschließlich in aprotischen Lösungsmitteln sowie zum zweiten unter Berücksichtigung der in MeOH erhaltenen Spektren (s. Tabelle 13), wird deutlich, daß die Merocyanine mit der Keto-Akzeptorgruppe im zweiten Fall einen erheblich höheren Solvatochromieumfang aufweisen. Dies ist sicherlich auf eine stärkere Stabilisierung der elektronisch angeregten Form aufgrund von Wasserstoffbrückenbindung über das O-Atom mit dem Solvens zurückzuführen. Der

Einfluß ist generell bei den Pentamethinen ausgeprägter als bei den höheren Homologen. Zusätzlich scheint er bei den „kürzeren“ Chromophoren auch unabhängig von den o.a. beschriebenen Effekten der Wasserstoffbrückenbindung mit der Donorstärke zu steigen (s. den Wert für **20b**).

Das vinyloge Amid **12** zeigt erwartungsgemäß die stärkste Lösungsmittelabhängigkeit. Darüber hinaus wird in MeOH bereits eine deutliche Veränderung der Bandenform beobachtet, die neben der Ausbildung eines zweiten Maximums durch die cyaninartige Steilheit der langwelligen Flanke gekennzeichnet ist (s. Abb. 19).

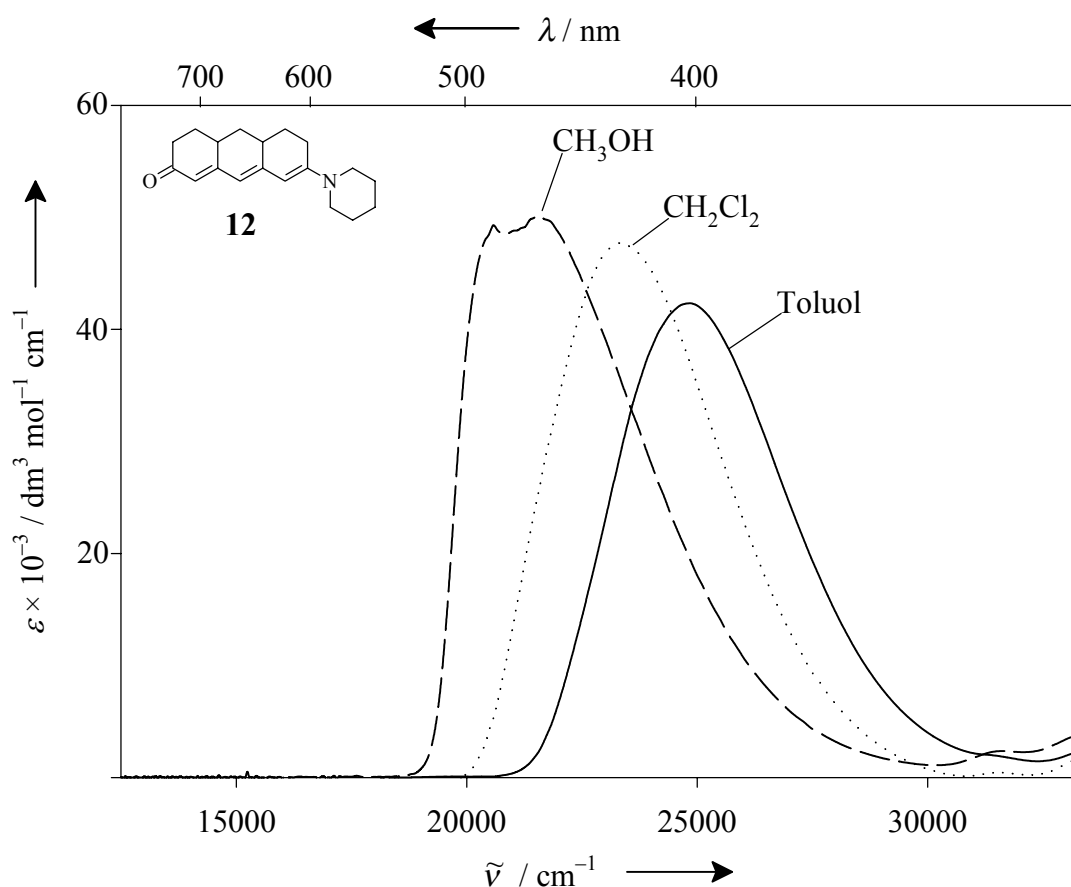


Abb. 19: Absorptionssolvatochromie des Merocyanins **12** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

Die Heptamethine mit Dicyanomethylen-Akzeptorgruppen zeigen generell in aprotischen Lösungsmitteln einen etwas geringeren Solvatochromieumfang als die korrespondierenden Ketone. Bei den Pentamethinen ist hingegen der akzeptorabhängige Unterschied zwischen den *N,N*-Dibutylaminophenyl-substituierten Derivaten **19a** und **20a** erheblich größer als bei den Piperidinothienylverbindungen **19b** und **20b**.

Das solvatochrome Verhalten der in die Nähe des „Cyanin-Limits“ polarisierten Merocyanine **13**, **14** und **21** ist weniger von einer Verschiebung des Absorptionsmaximums als viel mehr von einer Veränderung der Bandenform geprägt. So weist **13** mit der Kombination der stärksten Donor- und Akzeptorgruppen bereits in dem relativ unpolaren Lösungsmittel Toluol eine cyanintypische Bande mit einem intensiven langwelligen Maximum sowie einer kurzwelligen vibronischen Seitenbande bzw. Schulter auf (s. Abb. 20).

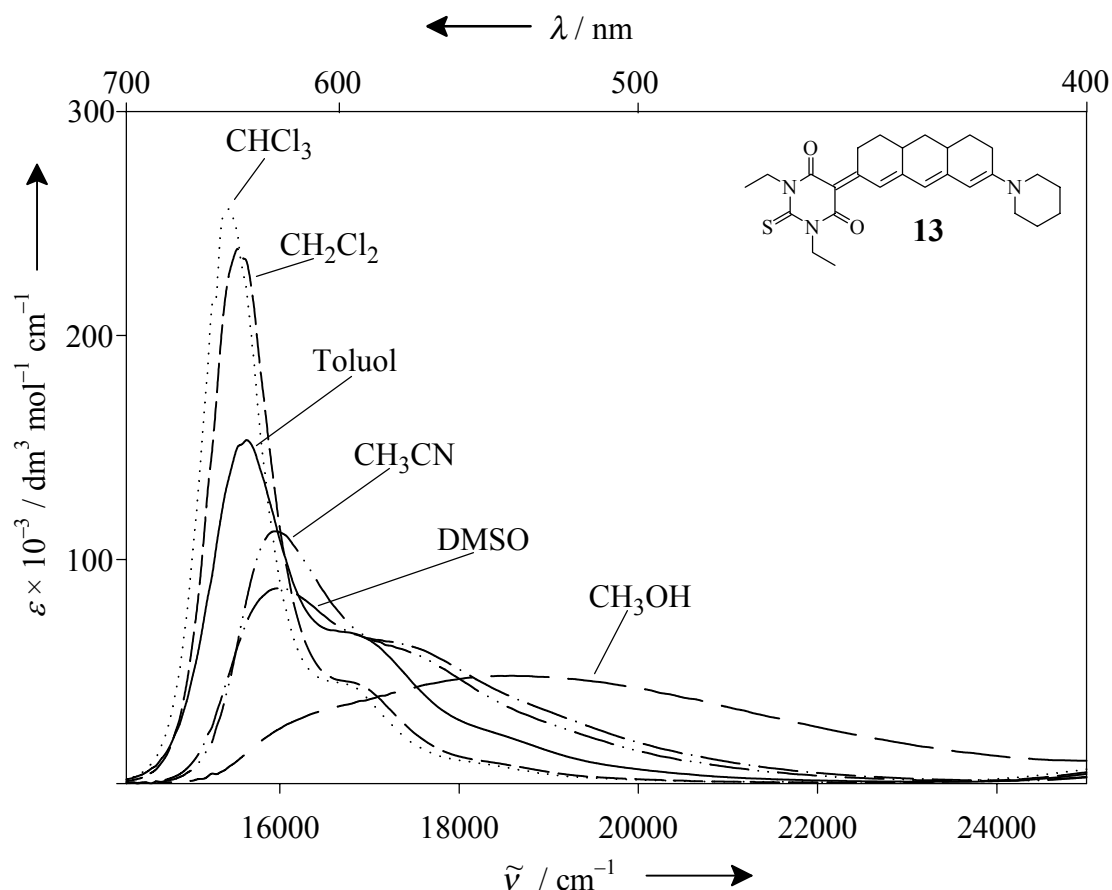


Abb. 20: Absorptionssolvatochromie des Merocyanins **13** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

Moderate Erhöhung der Polarität verstärkt den Cyanincharakter: In den chlorierten Solventien ist die Extinktion am Maximum deutlich erhöht, gleichzeitig nimmt die relative Intensität der Seitenbande ab. Wahrscheinlich wird das „Cyanin-Limit“ in diesen Lösungsmitteln mittlerer Polarität durchlaufen, da eine weitere Polaritätserhöhung durch Verwendung von Acetonitril bzw. DMSO zu einer deutlichen Bandenverbreiterung und Intensitätsabnahme des langwelligen Maximums führt. Das Spektrum in MeOH hat nichts mehr mit den anderen gemein; hier können starke Wechselwirkungen zwischen dem Solvens und den O- bzw. S-Atomen der „Thiobarbitursäure“-Gruppe angenommen werden (s. auch Schema 40, S. 77).

Prinzipiell vergleichbare Beobachtungen werden bei **14** gemacht, mit dem Unterschied, daß hier die analog steigende Lösungsmittelpolarität den Cyanincharakter der Verbindung immer weiter erhöht.

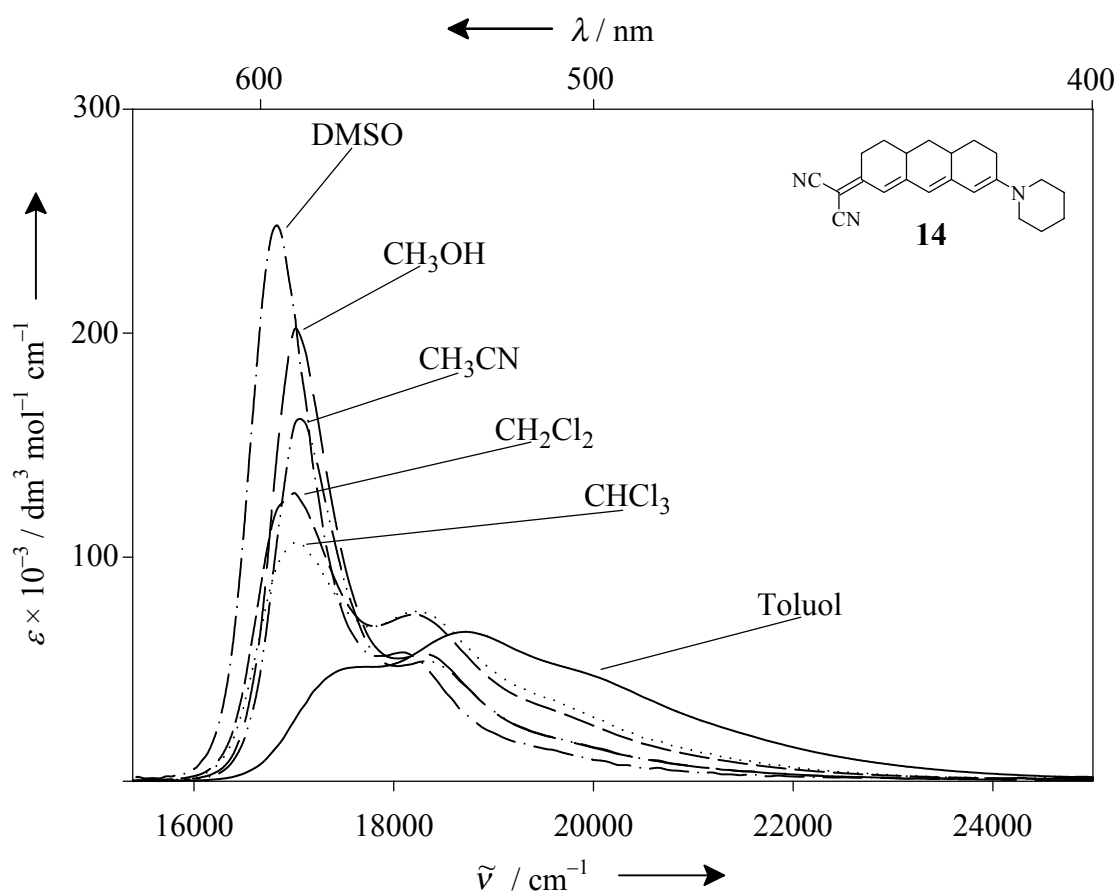


Abb. 21: Absorptionssolvatochromie des Merocyanins **14** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

Aufgrund der schwächeren Akzeptorgruppe wird das „Cyanin-Limit“ hier nicht durchlaufen, sondern wahrscheinlich in den polarsten Solventien gerade erreicht. In CHCl₃ bzw. CH₂Cl₂ ist der vibronische Übergang als Bande ausgeprägt und nicht nur als Schulter erkennbar. Die Intensität der Seitenbande ist darüber hinaus von nahezu vergleichbarer Intensität als die des Maximums. Im unpolarsten Solvens Toluol wird eine breite Bande mit einem kurzwelligen Maximum und einer langwelligen Schulter beobachtet.

Sehr ähnlich sind die Spektren des analogen Pentamethins **21**; auch hierbei werden bereits in den chlorierten Lösungsmitteln cyaninartige Absorptionen beobachtet. Allerdings sind bereits in Toluol ein langwelliges Maximum und eine höherenergetische Seitenbande auszumachen (vgl. hierzu das Spektrum von **14** in CHCl₃ in Abb. 21).

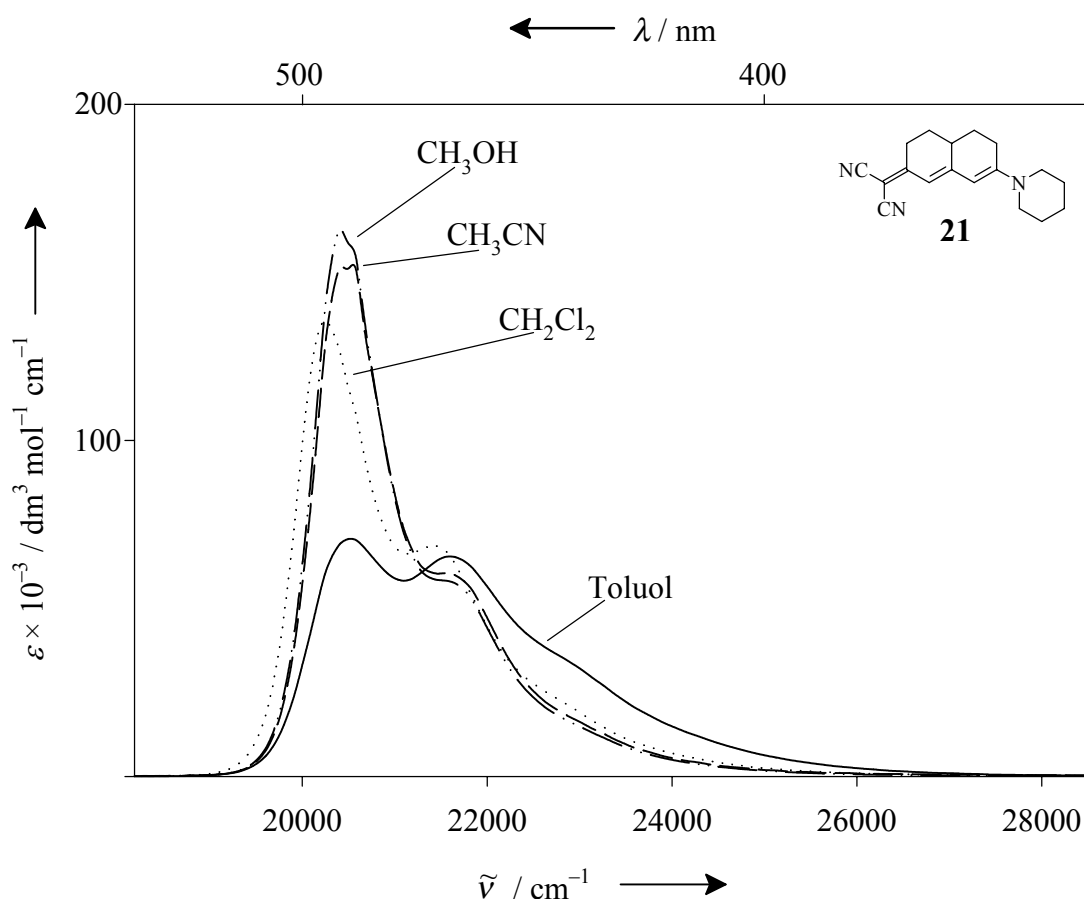


Abb. 22: Absorptionssolvatochromie des Merocyanins **21** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

Anhand der in diesem und dem vorigen Kapitel beschriebenen linearen Absorptionseigenschaften lassen sich die Merocyanine gemäß dem in Kap. 1.2.1 erläuterten Modell der Grundzustandspolarisation einteilen: Alle Verbindungen mit aromatischen Untereinheiten innerhalb der Donorgruppe **10a–e** und **11a–e** sowie **12** weisen bei jeder der verwendeten Lösungsmittelpolarität den Charakter schwach polarisierter, polyenartiger Merocyanine auf. Lediglich das vinyloge Amid **12** wird in MeOH so stark polarisiert, daß eine Abweichung von der Bandenform in unpolareneren Lösungsmitteln beobachtet wird. Dem gegenüber ist das „Thiobarbitursäurederivat“ **13** ausgesprochen stark polarisiert und befindet sich bereits in einer Umgebung mittlerer Polarität (z.B. CHCl₃) in der Nähe des „Cyanin-Limits“. Die beiden Homologen **14** und **21** sind aufgrund der im Vergleich zu **13** schwächeren Akzeptorgruppe nicht so stark polarisiert und erreichen den Cyaninzustand erst bei Verwendung der (hier) polarsten Lösungsmittel. Des weiteren wird deutlich, daß für ein gegebenes Donor-Akzeptor-Paar die Grundzustandspolarisation bei kürzerem räumlichen Abstand der beiden Endgrup-

pen, d.h. einer kürzeren Polymethinkette, zunimmt: Die bei gleicher Lösungsmittelpolarität erhaltene Absorptionsbande des Pentamethins **21** besitzt stets ausgeprägteren Cyanincharakter als die des höheren Homologen **14**.

4.1.2.4 Vergleich der linearen UV/Vis-Absorption mit der analoger offenkettiger Verbindungen

Die Polymethinketten der hier betrachteten (Mero)cyanine sind als Teil eines annelierten Ringsystems nicht nur bezüglich ihrer Geometrie und inneren Beweglichkeit gegenüber der Polymethinsubstruktur analoger „offenkettiger“ Verbindungen beeinflusst (s. Kap. 4.1.1.1 und 4.1.1.2), sondern auch in ihren elektronischen Verhältnissen, d.h. der Ladungsverteilung. Der Einfluß dieser „Störung“ auf den Chromophor kann anhand eines Vergleiches der Wellenlängen der jeweiligen Absorptionsmaxima vorgenommen werden, da für die meisten „offenkettigen“ Verbindungen entsprechende Daten in der Literatur vorhanden sind (s. Tabelle 15).

Allgemein wird beobachtet, daß die Absorptionsmaxima aller planar fixierten Merocyanine mit „aromatischen“ Donorgruppen gegenüber denen der „offenkettigen“ hypsochrom verschoben sind, wohingegen die Verbindungen mit dem direkt an die Polymethinkette gebundenen Piperidino-Donor **12**, **14** und **21** wie auch das Cyanin **15** eine Bathochromie aufweisen.

Der für das Cyanin beobachtete Effekt kann anhand sogenannter „Farbregeln“ recht einfach erklärt werden.^[109] Diese berücksichtigen den unterschiedlichen Einfluß eines im Vergleich zu dem H-Atom im „ungestörten offenkettigen“ Cyanin entweder elektronenschiebenden oder elektronenziehenden Substituenten an den „geraden“ elektronenreichen bzw. „ungeraden“ elektronenarmen C-Atomen (vgl. Schema 5, S. 21). Betrachtet man die Molekülorbitale des Cyanins, so werden im HOMO große Koeffizienten für die Atomorbitale der „geraden“ C-Atome und kleine für die der „ungeraden“ gefunden. Im LUMO liegen aufgrund der Ladungsresonanz im Zuge der optischen Anregung die umgekehrten Verhältnisse vor. Daher beeinflusst die Wechselwirkung eines Substituenten an einem „ungeraden“ C-Atom (kleiner AO-Koeffizient im HOMO, größer im LUMO) überwiegend die Energie des angeregten Zustands. Ein Akzeptor führt somit zu einer stärkeren energetischen Absenkung des LUMO als des HOMO, die sich in der Bathochromie des Absorptionsmaximums äußert.

Tabelle 15: Absorptionsmaxima analoger bzw. vergleichbarer offenkettiger (Mero)cyanine ($\lambda_{\text{max(offen)}}$) in CHCl_3 , CH_2Cl_2 (*), MeOH (**) und EtOH (***) sowie relative Verschiebung des Maximums der planar fixierten Form ($\Delta \tilde{\nu}_{\text{max}}$) (vgl. Tabelle 11, S. 84 und Tabelle 14, S. 88).

			$\lambda_{\text{max(offen)}}$ / nm	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}
Hepta- methine	Ketone	10d	457 ^[a]	850
		10e*	468 ^[b]	350
		12	422 ^[c,d]	−350
	Methandi- carbonitrile	11d	571 ^[a]	750
		11e	—	—
		14	550 ^[c,d]	−1200
Penta- methine	Cyanin	15**	518 ^[e,***]	−600
	Ketone	19a	433 ^[a]	950
		19b*	458 ^[b]	900
	Methandi- carbonitrile	20a	540 ^[a]	950
		20b	—	—
		21	476 ^[d,f]	−750

[a]: Lit.^[110], [b]: Lit.^[111], [c]: *N,N*-Dimethylamino-Donor; [d]: Lit.^[112], [e]: Lit.^[108], [f]: *N,N*-Diethylamino-Donor.

Im vorliegenden Fall des Cyanins **15** sind die „ungeraden“ elektronenarmen Positionen durch die Ring-C-Atome des Octahydroanthracengerüsts alkylsubstituiert. Wie in Kap. 4.1.4.2.1 mit Hilfe der ^{13}C NMR-Spektroskopie gezeigt werden wird, ist die Valenzladungsdichte an diesen Positionen in Folge der Alkylsubstitution relativ zu den Verhältnissen in den offenkettigen (d.h. mit Wasserstoff substituierten) verringert. Hieraus kann auf den Akzeptorcharakter der Alkylsubstituenten der Polymethinkette in **15** gemäß der oben dargestellten Farbgeln geschlossen werden.

Für die Merocyanine gelten diese Farbgeln nur eingeschränkt. Ein qualitativer Erklärungsversuch baut auf dem Parameter der Symmetriedeviation Σ' nach DÄHNE auf (vgl. Kap. 1.2.1). Die ausgesprochen polyenartigen Merocyanine **10d,e**, **11d,e**, **19** und **20** besitzen hiernach eine stark unsymmetrische Elektronenverteilung im Grundzustand mit einem

„Elektronenüberschuß“ auf der Seite der aromatischen Donorgruppe. Durch die oben beschriebene Akzeptorsubstitution der Polymethinkette, die sich zum größten Teil auf die akzeptornahe Seite (bzw. „Hälfte“) des Moleküls beschränkt, wird diese Asymmetrie noch verstärkt. Infolge dessen nimmt der Anteil des idealen Polymethincharakters weiter ab (Σ steigt), was zu der beobachteten Hypsochromie führt. Dies steht in Einklang mit den vergleichsweise symmetrischeren Verbindungen ohne (hetero)aromatische Einheit. Das vinyloge Amid **12** ist zwar ebenfalls polyenartig, der Elektronenüberschuß auf der Donorseite ist jedoch nicht so stark ausgeprägt. Für die annähernd cyaninartigen **14** und **21** kann schon eine nahezu symmetrische Ladungsverteilung angenommen werden. Hier führt die Substitution der Kette anscheinend zur weiteren Symmetrisierung – entsprechend einer Erhöhung des idealen Polymethincharakters. Die letztgenannten Erklärungen stimmen mit dem ausgesprochen geringen bzw. hohen bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima von **12** bzw. **14** und **21** überein.

4.1.2.5 Lineare Fluoreszenz

Die Fluoreszenz der (Mero)cyanine soll anhand der in CHCl_3 erhaltenen Werte diskutiert werden. Bei der Angabe der Quantenausbeuten ist zu beachten, daß sämtliche Daten mit nicht-entgasten Farbstofflösungen erhalten wurden. Für einige – aber nicht alle – Substanzen wurden die Messungen nach Entgasen mit Argon wiederholt, wobei interessanterweise identische Werte erhalten wurden (vgl. dazu die Anmerkungen von SCHERER^[115]).

Die in Tabelle 16 zusammengefaßten Ergebnisse der Fluoreszenzuntersuchungen ergeben folgendes Bild: Sowohl in der Gruppe der Heptamethine wie auch der Pentamethine weisen bei gegebener Donorgruppe die Keto-substituierten Verbindungen eine größere STOKESSche Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}_{(\text{fl-abs})}$) auf als die korrespondierenden Methandicarbonitrile. Weiterhin werden bei den Heptamethinen größere $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte beobachtet als bei den kürzeren Homologen. Eine Ausnahme bildet das Paar **14/21**, die nahezu identische Verschiebungen aufweisen. Deutlich zu erkennen sind die erheblich geringeren Verschiebungen der stark polarisierten Chromophore **13**, **14** und **21** gegenüber denjenigen der Merocyanine mit „aromatischen“ Donorgruppen. Erstere entsprechen in etwa der des Cyanins **15**.

Bezüglich der Quantenausbeuten weisen generell die Ketone höhere Werte auf als die korrespondierenden Methandicarbonitrile. Ebenso übertreffen die Werte der Pentamethine diejenigen der homologen Heptamethine (Ausnahme: **21**, s.u.). Auffallend ist, daß die dicya-

nomethylen-substituierten Heptamethinderivate **11d** und **11e** verglichen mit den Ketonen **10d** bzw. **11d** nur sehr geringe Ausbeuten zeigen. Dieser akzeptorbedingte Unterschied ist jedoch in der Gruppe der Pentamethine nicht derart ausgeprägt. Weiterhin ist bemerkenswert, daß das stark polarisierte Merocyanin **14** eine deutliche Fluoreszenz aufweist, sein verkürztes Analogon **21** jedoch kaum fluoresziert. Erwartungsgemäß wird für das Cyanin **15** der höchste Wert erhalten.

Tabelle 16: Fluoreszenzwellenlängen (λ_{fl}), STOKESSche Verschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}_{(fl-abs)}$) und Quantenausbeuten (η_{fl}) der (Mero)cyanine **10d,e**, **11d,e**, **12–15** und **19–21** in nicht-entgastem $CHCl_3$ bei 298 K (Standard: Rhodamin 6G).

			λ_{fl} / nm	$\Delta \tilde{\nu}_{(fl-abs)}$ / cm^{-1}	η_{fl} [%]
Hepta- methine	Ketone	10d	601	–6000	48
		10e	644	–6000	20
		12	507	–3600	52
	Methandi- carbonitrile	11d	715	–4200	15
		11e	759	–4000	8
		14	604	–450	23
	— ^[a]	13	670	–500	11 ^[b]
	Cyanin	15	553	–440	88
Penta- methine	Ketone	19a	532	–5200	65
		19b	564	–4800	50
	Methandi- carbonitrile	20a	635	–3500	28
		20b	669	–2700	36
		21	507	–520	1

[a]: „Thiobarbitursäurederivat“; [b]: Standard: Rhodamin 700.

4.1.3 Nichtlinear optische Eigenschaften

4.1.3.1 Polarisation und Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung

Die Diskussion der in Tabelle 17, S. 98 und Tabelle 18, S. 99 zusammengefaßten Werte baut auf die in Kap. 4.1.2.2 anhand der Absorptionsspektren vorgenommene Einteilung der Merocyanine in polyenartige und cyaninartige auf. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die EOA-Mesungen in einem Lösungsmittel mit vergleichsweise niedriger Polarität (1,4-Dioxan, $E_T^N = 0.164$) durchgeführt wurden (die Polarität liegt demnach zwischen denen von Toluol und CHCl_3 , vgl., Tabelle 14, S. 88). Wie beschrieben, ist der Polaritätseinfluß auf die polyenartigen Merocyanine mit „aromatischen“ Donorgruppen gering. Dahingegen ist der Cyanincharakter in 1,4-Dioxan bei **13** und **21** deutlich, bei **14** lediglich andeutungsweise ausgeprägt.

Die Übergangsdipolmomente (μ_{ag}) aller Methandicarbonitrile übertreffen jeweils die der korrespondierenden Ketone sowie die der Heptamethine diejenigen der Pentamethine. Lediglich das homologe Paar **21/14** weist nahezu identische Werte auf. Die Polarisation des Grundzustands wird durch die Werte der Grundzustandsdipolmomente (μ_g) wiedergegeben: Erwartungsgemäß sind die Werte der Dicyanomethylenderivate aufgrund der stärkeren Akzeptorgruppe merklich höher als die der korrespondierenden Ketone. Der Einfluß, den ein Austausch der „aromatischen“ Donorgruppe bei gegebener Akzeptorgruppe bzw. eine Verlängerung der Polymethinkette bei gegebenen Endgruppen auf μ_g ausüben, ist dagegen erheblich geringer. Der stärkere Donorcharakter der direkt an die Polymethinkette geknüpften Piperidinogruppe offenbart sich jedoch sehr deutlich darin, daß das vinyloge Amid **12** zwar aufgrund der fehlenden aromatischen Einheit eine geringere Konjugationslänge besitzt als **10c** und **10e**, trotzdem jedoch ein erheblich größeres Grundzustandsdipolmoment aufweist.

Die Abhängigkeit der Änderung des Dipolmoments im Zuge der optischen Anregung ($\Delta\mu$) von den genannten Strukturparametern ist prinzipiell mit derjenigen von μ_g vergleichbar. Interessanterweise werden jedoch für die piperidinothienylsubstituierten Ketone **19b** und **10e** kleinere $\Delta\mu$ -Werte beobachtet als für die entsprechenden *N,N*-Dialkylanilinoderivate **19a** bzw. **10c**. Dieser Effekt ist bei den Pentamethinen deutlicher ausgeprägt und ist möglicherweise auf eine Kompensation des besseren elektronischen Donorcharakters der heteroaromatischen Einheit durch ihre stärker gewinkelte Struktur (vgl. Abb. 12, S. 71) zurückzuführen.

Dies scheint sich bei einer Kombination von vergleichsweise kurzer Chromophorlänge und schwacher Akzeptorgruppe bemerkbar zu machen.

Tabelle 17: Absorptionswellenlängen und Extinktionskoeffizienten (λ_{\max} , ε_{\max}), Übergangsdipolmomente (μ_{ag}), Grundzustandsdipolmomente (μ_{g}), Dipolmomentänderung ($\Delta\mu$), Modellparameter $\Delta\mu_{\max}$ und c^2 , Anisotropien der statischen Polarisierbarkeit erster Ordnung ($\delta\alpha_0$), statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (β_0) und POCKELS- bzw. KERR-Gütezahlen (F_0^{Pockels} bzw. F_0^{Kerr}) der Heptamethinmerocyanine **10c,e**, **11c,d** und **12–14**; durch EOAM in 1,4-Dioxan bei 298 K.

		Ketone			Methandicarbonitrile			[a]
		10c	10e	12	11c	11e	14	13
λ_{\max}	/ nm	410	447	403	504	549	533	638
ε_{\max}	$\times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	42.6	40.8	45.1	55.2	51.6	48.3	179.7
μ_{ag}	$/ 10^{-30} \text{C m}^{[b]}$	30	30	30	37	38	31	43
μ_{g}	$/ 10^{-30} \text{C m}^{[b]}$	20	20	25	30	32	42	45
$\Delta\mu$	$/ 10^{-30} \text{C m}^{[b]}$	53	51	50	67	72	40	17
$\Delta\mu_{\max}$	$/ 10^{-30} \text{C m}^{[b]}$	80	79	78	100	105	74	88
c^2		0.17	0.18	0.18	0.16	0.15	0.23	0.40
$\delta\alpha_0$	$/ 10^{-40} \text{C V}^{-1} \text{m}^{2[c]}$	37	42	36	70	78	52	118
β_0	$/ 10^{-50} \text{C V}^{-2} \text{m}^{3[d]}$	122	144	109	353	461	169	191
F_0^{Pockels}	$/ 10^{-76} \text{C}^2 \text{V}^{-2} \text{m}^4 \text{kg}^{-1} \text{mol}$	0.76	0.78	0.97	2.92	3.55	2.12	1.86
F_0^{Kerr}	$/ 10^{-74} \text{C}^2 \text{V}^{-2} \text{m}^4 \text{kg}^{-1} \text{mol}$	0.29	0.29	0.47	1.11	1.24	1.52	2.70

[a]: „Thiobarbitursäurederivat“; [b]: $10^{-30} \text{C m} = 0.2998 \text{D}$; ^[14] [c]: $10^{-40} \text{C V}^{-1} \text{m}^2 = 0.8988 \times 10^{-24} \text{esu}$; ^[14]

[d]: $10^{-50} \text{C V}^{-2} \text{m}^3 = 2.694 \times 10^{-30} \text{esu}$. ^[14]

Der Einfluß der Polymethinkettenlänge offenbart sich am deutlichsten beim Vergleich des homologen Paares **14** und **21**: Die Zunahme des Dipolmoments im angeregten Zustand ist bei dem Heptamethin **14** zwar wesentlich geringer als bei denen mit „aromatischen“ Donorgrup-

pen, aber immer noch ausgeprägt. Im Gegensatz dazu zeigt das Pentamethin **21** schon einen für nahezu cyaninartige Chromophore erwarteten geringen $\Delta\mu$ -Wert.

Tabelle 18: Absorptionswellenlängen und Extinktionskoeffizienten (λ_{\max} , ε_{\max}), Übergangsdipolmomente (μ_{ag}), Grundzustandsdipolmomente (μ_{g}), Dipolmomentänderung ($\Delta\mu$), Modellparameter $\Delta\mu_{\max}$ und c^2 , Anisotropien der statischen Polarisierbarkeit erster Ordnung ($\delta\alpha_0$), statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (β_0) und Pockels- bzw. KERR-Gütezahlen (F_0^{Pockels} bzw. F_0^{Kerr}) der Pentamethinmerocyanine **19–21**; durch EOAM in 1,4-Dioxan bei 298 K.

		Ketone		Methandicarbonitrile		
		19a	19b	20a	20b	21
λ_{\max}	/ nm	395	425	498	534	487
ε_{\max}	$\times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	38.0	34.1	50.6	46.2	79.8
μ_{ag}	$/ 10^{-30} \text{ C m}^{[\text{a}]}$	27	26	33	33	32
μ_{g}	$/ 10^{-30} \text{ C m}^{[\text{a}]}$	19	18	30	31	38
$\Delta\mu$	$/ 10^{-30} \text{ C m}^{[\text{a}]}$	55	49	68	69	8
$\Delta\mu_{\max}$	$/ 10^{-30} \text{ C m}^{[\text{a}]}$	77	71	95	95	64
c^2		0.14	0.16	0.14	0.14	0.44
$\delta\alpha_0$	$/ 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{2[\text{b}]}$	33	29	55	59	50
β_0	$/ 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^{3[\text{c}]}$	95	91	279	326	30
F_0^{Pockels}	$/ 10^{-76} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}$	0.51	0.53	2.10	2.79	0.40
F_0^{Kerr}	$/ 10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}$	0.19	0.19	0.79	1.01	1.30

[a]: $10^{-30} \text{ C m} = 0.2998 \text{ D}$; ^[14] [b]: $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 = 0.8988 \times 10^{-24} \text{ esu}$; ^[14] [c]: $10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3 = 2.694 \times 10^{-30} \text{ esu}$. ^[14]

Entsprechend weist **21** auch einen erheblich größeren Resonanzparameter ($c^2 = 0.44$) auf als **14** ($c^2 = 0.23$), der sogar den des „Thiobarbitursäurederivats“ **13** ($c^2 = 0.40$) noch übertrifft. Alle anderen Merocyanine sind aufgrund der kleinen Resonanzparameter ($c^2 = 0.14\text{--}0.18$) als polyenartig einzustufen. Interessant ist, daß bei den Heptamethinen und Pentamethinen bei

gegebener Akzeptorgruppe für alle Verbindungen mit „aromatischen“ Donorgruppen nahezu identische Werte erhalten werden.

Die Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung ($\delta\alpha_0$) sowie die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (β_0) können näherungsweise aus den EOAM-Daten erhalten werden (vgl. Kap. 1.1.4.1). Beide Größen steigen bei den Merocyaninen mit „aromatischen“ Donorgruppen für beide Polymethinkettenlängen mit zunehmender Donor- bzw. Akzeptorstärke an (eine Ausnahme ist aufgrund der quadratischen Abhängigkeit zwischen $\delta\alpha_0$ und μ_g der Wert für **19b**, s.o.). Die Heptamethine weisen dabei erwartungsgemäß die größeren Werte auf. Hervorzuheben sind die hohen Werte für **13**, sowie die unterschiedlichen Relationen von $\delta\alpha_0$ zu β_0 im homologen Paar **14** und **21**. **14** weist zwar einen recht hohen $\delta\alpha_0$ -Wert auf, besitzt aber gleichzeitig noch eine beträchtliche Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Beim kürzeren und cyaninartigeren Homologen **21** wird nahezu der gleiche $\delta\alpha_0$ -Wert beobachtet – jedoch ein deutlich verringertes β_0 .

Zusätzlich zu der „chemisch“-strukturbezogenen Diskussion der Werte kann eine mehr „physikalische“ und quantitativere Betrachtung durchgeführt werden. Hierzu werden nach WORTMANN die sogenannten „reduzierten“, d.h. von der Wellenlänge des optischen Übergangs unabhängigen Polarisierbarkeiten erster ($(\mu_{ag})^2$) bzw. zweiter Ordnung ($(\mu_{ag})^2\Delta\mu$) zum Modellparameter $\Delta\mu_{max}$ in Beziehung gesetzt (vgl. Kap. 1.1.3 und s. Abb. 23 und Abb. 24).^[10] Deutlich zu erkennen ist, daß nur die bereits ausgeprägt cyaninartigen Moleküle **13** ($c^2 = 0.40$) und **21** ($c^2 = 0.44$) in der Nähe des maximal möglichen Werts (durchgezogene Linie) für α liegen. Dieser wird nach dem CT-Modell für eine gegebene Konjugationslänge bei $c^2 \approx 0.50$ erreicht. Im Gegensatz dazu weicht das zu **21** höhere Homologe **14** ($c^2 = 0.23$) aufgrund seines in diesem Lösungsmittel nur angedeuteten Cyanincharakters deutlich von diesem Grenzwert ab.

Im Umkehrschluß sind **13** und **21** bezüglich β weit vom Maximum (durchgezogene Linie; erreichbar bei $c^2 \approx 0.21$) entfernt, während alle anderen diesen Wert im Einklang mit den Resonanzparametern von $c^2 = 0.14$ – 0.18 nahezu erreichen (s. Abb. 24, S. 102).

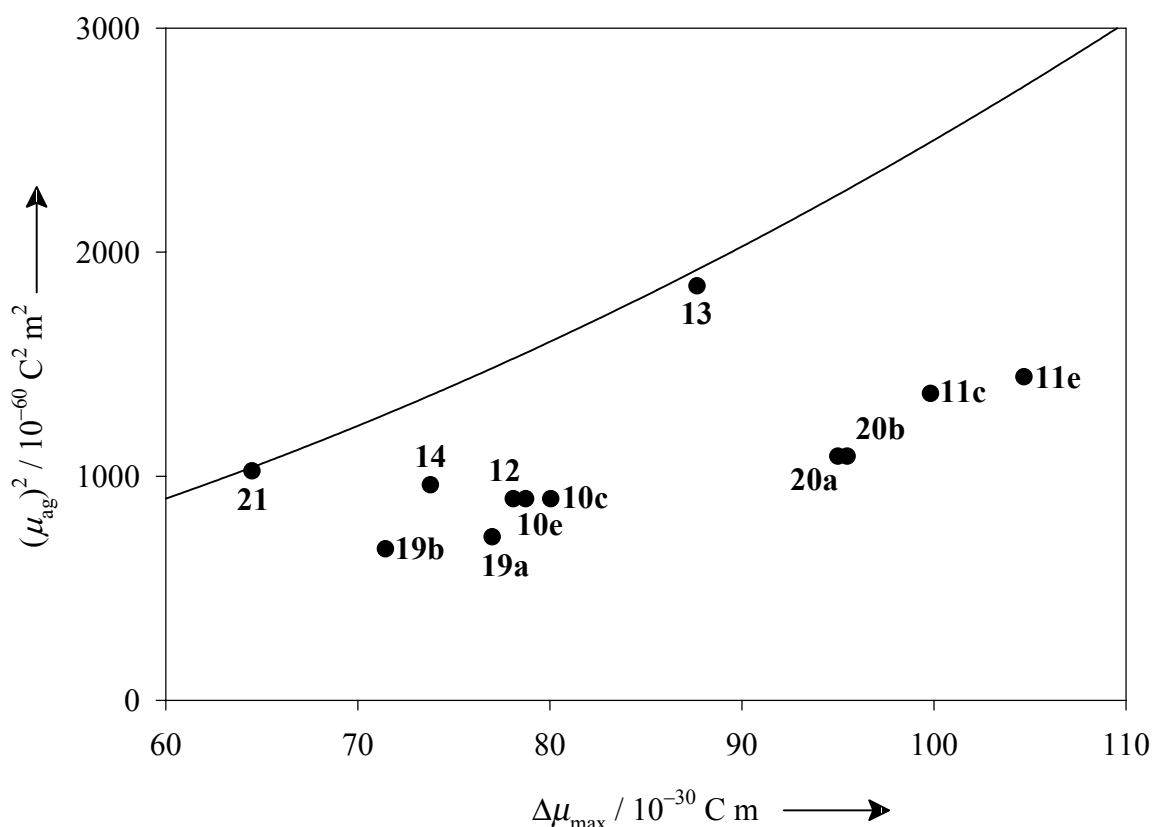


Abb. 23: Reduzierte Polarisierbarkeit erster Ordnung $((\mu_{\text{ag}})^2)$ der Merocyanine **10c,e**, **11c,e**, **12–14** und **19–21** als Funktion des Modellparameters $\Delta\mu_{\max}$. Die durchgezogene Kurve stellt den max. Grenzwert für $c^2 = 0.5$ dar.

Beurteilt man abschließend die erhaltenen Polarisierbarkeiten erster oder zweiter Ordnung im Hinblick auf eine potentielle Verwendung der Verbindungen in optischen Bauteilen anhand der Gütezahlen, so muß berücksichtigt werden, daß letztere die Qualität der optischen Eigenschaften in der unpolaren Umgebung von 1,4-Dioxan repräsentieren. Diese kann nicht zwingend mit den Verhältnissen innerhalb eines optischen Materials (z.B. eines Polymers) gleichgesetzt werden. Das gilt besonders für die Bewertung der cyaninartigen Verbindungen.

Die polyenartigen Merocyanine **11c** und vor allem **11e** sind aufgrund ihrer hohen β_0 -Werte von 353×10^{-50} bzw. $461 \times 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3$ sowie der Pockels-Gütezahlen ($F_0^{\text{Pockels}} = 2.92$ bzw. 3.55)¹³ sicher für Verwendungen in elektrooptischen Modulatoren geeignet. So wurde über mit **11c,d** und **20b** vergleichbare Moleküle als seitenkettenangebundene NLO-Phore in Polychinolinolen bereits von einer anderen Arbeitsgruppe berichtet.^[113]

¹³ Einheit: $10^{-76} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}$.

Bei den cyaninartigen Molekülen sticht besonders **13** heraus, dessen große KERR-Gütezahl zu den größten bislang beobachteten^[11] gehört ($F_0^{\text{Kerr}} = 2.70$)¹⁴. Allerdings steht demgegenüber die extrem langwellige Absorption einer Verwendung in photorefraktiven Materialien entgegen. Die erfolgreiche Verwendung von zu **21** ($F_0^{\text{Kerr}} = 1.30$)¹⁴ und **14** ($F_0^{\text{Kerr}} = 1.52$)¹⁴ analogen Verbindungen wurde ebenfalls bereits an anderer Stelle beschrieben.^[50,114]

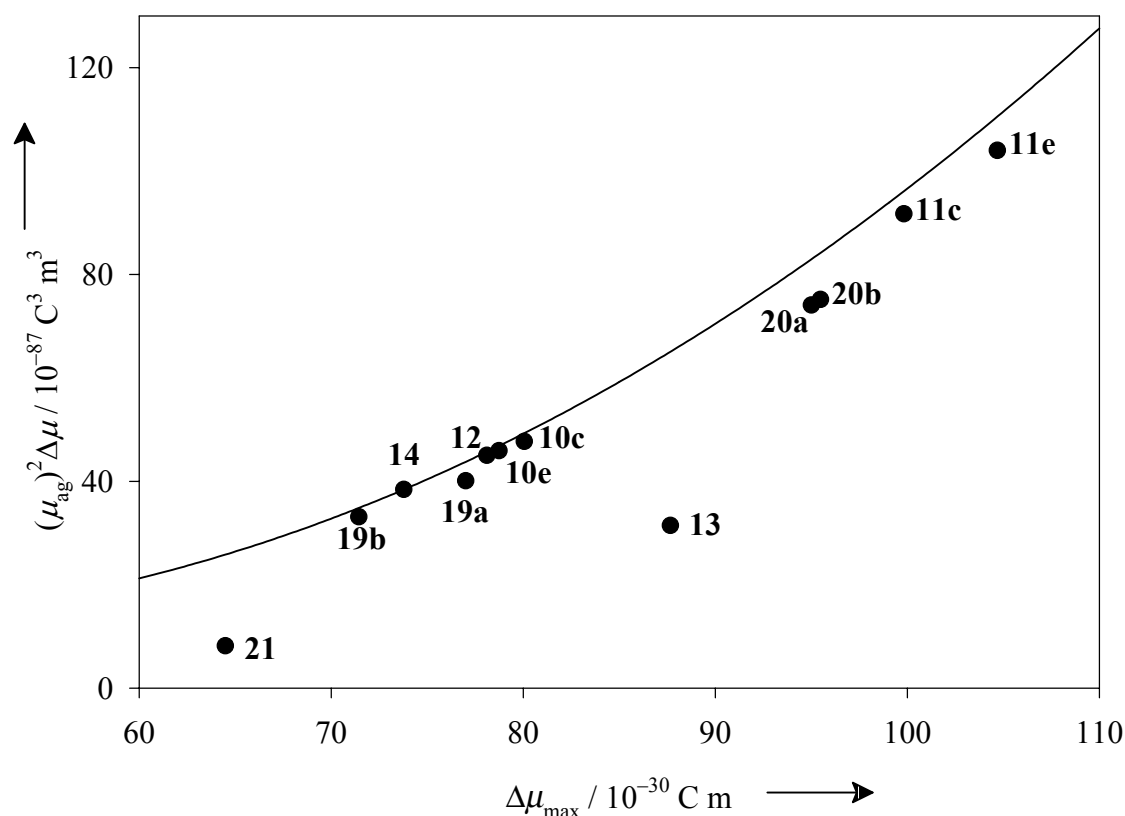


Abb. 24: Reduzierte Polarisierbarkeit zweiter Ordnung $((\mu_{\text{ag}})^2 \Delta\mu)$ der Merocyanine **10c,e**, **11c,e**, **12–14** und **19–21** als Funktion des Modellparameters $\Delta\mu_{\text{max}}$. Die durchgezogene Kurve stellt den max. Grenzwert für $c^2 = 0.21$ dar.

4.1.3.2 Polarisierbarkeit dritter Ordnung

In Tabelle 19, S. 103 und Tabelle 20, S. 104 sind neben den direkt aus dem DFWM-Experiment erhaltenen „effektiven“ γ -Werten ($\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$) auch die nach LORENTZ-LORENZ korrigierten Werte ($\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$) angegeben. Die nach WORTMANN-BISHOP korrigierten Werte

¹⁴ Einheit: $10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}$.

finden sich an anderer Stelle.^[6] Zusätzlich aufgeführt sind die statischen γ_0 -Werte, die auf der Grundlage der Ergebnisse von Zwei-Photonenabsorptionsexperimenten berechnet wurden.^[115] Die zusätzliche Angabe der durch RAMAN-Streuung gemessenen vibronischen Polarisierbarkeiten dritter Ordnung (γ^{vib})^[115] erfolgt aufgrund der Ergebnisse neuerer Arbeiten, nach denen für die hier betrachtete Molekülklasse der Merocyanine die Werte der elektronischen und vibronischen Polarisierbarkeiten in der gleichen Größenordnung liegen sollten.^[116,117] Die in der Literatur beschriebene starke Abhängigkeit von γ von der Konjugationslänge wird dort oft in Form eines Potenzgesetzes angegeben. Hierin wird die Anzahl der „Wiederholeinheiten“ (z.B. konjugierten C=C-Doppelbindungen oder Monomereinheiten) innerhalb von Molekülen, Oligomeren und Polymeren als Basis verwendet. Die Exponenten variieren für die verschiedenen Molekülklassen (z.B. Oligoene, Merocyanine und Cyanine).^[118] Aufgrund der unterschiedlichen Grundzustandspolarisation der betrachteten Verbindungen ist eine derartige quantitative Betrachtung in dieser Form von vorne herein ausgeschlossen. Dennoch soll die Anzahl der π -Elektronen innerhalb der Chromophore als qualitatives „chemisches“ Kriterium herangezogen werden.

Tabelle 19: Effektive und LORENTZ-LORENZ korrigierte Polarisierbarkeiten dritter Ordnung ($\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$ bzw. $\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$; durch DFWM bei 1064 nm), statische (γ_0 ; berechnet aus TPA-Ergebnissen) und vibronische Werte (γ^{vib} ; aus RAMAN-Streuungen) der Heptamethin(mero)cyanine **10d,e**, **11d,e**, **12–15** in CHCl_3 bei 298 K, sowie Anzahl der π -Elektronen (N).

		Ketone			Methandicarbonitrile			— ^[a]	— ^[b]
		10d	10e	12	11d	11e	14	13	15
N	π -Elektronenzahl ^[c]	14	14	10	16	16	12	16	10
$\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[d]	13	395	12	548	318	109	168	132
$\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$	4	131	4	183	106	36	56	44
γ_0	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[e]	2	10	−0.3	25	27	−6	−10	−6
γ^{vib}	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[e]	3	8	3	41	67	21	19	4

[a]: „Thiobarbitursäurederivat“; [b]: Cyanin; [c]: Lit.^[17b]; [d]: $10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4 = 8.078 \times 10^{-36} \text{ esu}$,^[14] [e]: unter Verwendung der für die γ_{eff} - bzw. γ_{LL} -Werte vorgenommenen Normierung (vgl. Lit.^[6,115]).

Die generell positiven γ_{DFWM} -Werte der Merocyanine der Heptamethin- und Pentamethinserie umspannen zwei Größenordnungen und lassen eine deutlich stärkere Strukturabhängigkeit

dieser Größe als die Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung (vgl. Kap. 4.1.3.1) vermuten. Ein qualitativer strukturbezogener Vergleich führt zu einem diffuseren Bild als bei den Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung. Innerhalb der Gruppe der stark polarisierten Merocyanine mit direkt an die Polymethinkette gebundenem Piperidinodonor weist das vinyloge Amid **12** einen überraschend um eine Größenordnung kleineren Wert auf als die angedeutet (**14**) bzw. stark (**13**) cyaninartigen Merocyanine und das Cyanin **15**. Der Wert von **13** übertrifft den von **15**, was sich anhand der größeren π -Elektronenanzahl und der längerwelligen Absorption deuten ließe.

Tabelle 20: Effektive und LORENTZ-LORENZ korrigierte Polarisierbarkeiten dritter Ordnung ($\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$ bzw. $\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$; durch DFWM bei 1064 nm), statische (γ_0 ; berechnet aus TPA-Ergebnissen) und vibronische Werte (γ^{vib} ; aus RAMAN-Streuungen) der Pentamethinmerocyanine **19–21** in CHCl_3 bei 298 K und Anzahl der π -Elektronen.

		Ketone		Methandicarbonitrile		
		19a	19b	20a	20b	21
N	π -Elektronenzahl ^[a]	12	12	14	14	10
$\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[b]	14	71	118	204	14
$\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$	5	24	39	68	5
γ_0	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[c]	0.4	1	16	15	−3
γ^{vib}	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ ^[c]	3	5	24	30	4

[a]: Lit.^[17b], [b]: $10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4 = 8.078 \times 10^{-36} \text{ esu}$,^[14] [c]: unter Verwendung der für die γ_{eff} bzw. γ_{LL} -Werte vorgenommenen Normierung (vgl. Lit.^[6,115]).

Bei den Merocyaninen mit „aromatischen“ Donoreinheiten werden innerhalb der Gruppen der Pentamethin- und Heptamethinderivate unterschiedliche Tendenzen beobachtet. Bei den Pentamethinen zeigen die Dicyanomethylenderivate erheblich höhere Werte als die korrespondierenden Ketone. Zusätzlich wird γ_{DFWM} bei gegebener Akzeptorgruppe durch eine Erhöhung der Donorstärke gesteigert. Das cyaninartige **21** weist dagegen nur ein auffallend geringes, um eine Größenordnung niedrigeres γ_{DFWM} als sein höheres Homologes **14** auf. Dieser Wert entspricht dem des am schwächsten polarisierten und erheblich kürzerwellig absorbierenden **19a**; daher scheinen die oben für **13** postulierten Einflüsse von π -Elektronenanzahl und Anregungsenergie hier nicht zuzutreffen. Die γ_{DFWM} -Werte aller Heptamethinderivate

sind deutlich größer als die ihrer kürzeren Homologen. Lediglich das am schwächsten polarisierte **10d** liefert nur einen mit dem von **19a** vergleichbaren. Die Tendenz eines wie bei den Pentamethinen beobachteten Anstiegs von γ_{DFWM} mit zunehmender Donor- bzw. Akzeptorstärke wird hier jedoch vom auffallend kleinen Wert des Piperidinothienylderivats **11e** unterbrochen. Darüber hinaus übertreffen die Werte der polyenartigen Heptamethinmerocyanine diejenigen der cyaninartigen beträchtlich, was wiederum nicht mit der Anzahl der π -Elektronen bzw. der Absorptionswellenlänge erklärt werden kann. Ebenso kann der nach dem Zwei-Niveau-Modell erwartete Vorzeichenwechsel von γ (positiv für oligoenartige und negativ für cyaninartige Merocyanine)^[18a] nicht beobachtet werden.

Die Unzulänglichkeit des Zwei-Niveau-Modells vor allem zur quantitativen Erklärung der vorliegenden γ_{DFWM} -Werte ist letztlich nicht überraschend, da die Beteiligung zusätzlicher (Zwei-Photonen-)Niveaus allgemein angenommen wird, wie z.B. im vereinfachten Drei-Niveau-Modell nach DIRK *et al.* (vgl. Kap. 1.1.3).^[15] Nach FELDNERs ursprünglicher Interpretation,^[6] die ausschließlich auf den γ_{DFWM} -Daten basiert, ist bei den Merocyaninen ein genereller Anstieg des γ_{neg} -Terms des Drei-Niveau-Modells mit steigender Polarisierung anzunehmen, der für **13** und **15** den hier höchsten Wert erreicht. Der γ_{dip} -Term wird zunächst mit zunehmender Polarisierung ansteigen und bei den Molekülen mit der größten Dipolmomentänderung im Zuge der optischen Anregung **11d**, **11e** sowie **20b** maximal werden (wenn man für die polyenartigen Merocyanine näherungsweise vergleichbare Verhältnisse in CHCl_3 wie in 1,4-Dioxan annehmen kann). Setzt man voraus, daß $|\gamma_{\text{dip}}| > |\gamma_{\text{neg}}|$ ist, steht dies in Einklang mit den für diese Verbindungen beobachteten großen γ -Werten. Der zusätzliche positive Einfluß von Zwei-Photonen-Resonanzen wird hierin jedoch nicht berücksichtigt. Weitere Polarisierung der Moleküle bis ins „Cyanin-Limit“ führt dagegen wieder zu einer Abnahme des γ_{dip} -Terms auf Null. Für derart polarisierte Verbindungen ist dann lediglich das Verhältnis des (positiven) γ_{tp} -Terms zum γ_{neg} -Term zu berücksichtigen. Hiermit wären für den Fall $|\gamma_{\text{tp}}| > |\gamma_{\text{neg}}|$ die nach wie vor positiven und verhältnismäßig kleinen γ_{DFWM} -Werte der cyaninartigen Moleküle erklärbar.^[6]

Diese Interpretation ist jedoch nach neueren Erkenntnissen nicht haltbar.^[115] Von SCHERER konnten zunächst für alle Merocyanine mit Ausnahme von **12**, **19a** und **21** Zwei-Photonen-Resonanzen bei der im DFWM-Experiment benutzten Laserwellenlänge (1064 nm) nachgewiesen werden. Ihr Einfluß auf den γ_{DFWM} -Wert muß jedoch für die einzelnen Moleküle als unterschiedlich angenommen werden. Die anhand dieser experimentellen Daten berechneten γ_0 -Werte zeigen in deutlichem Widerspruch zu den Verhältnissen bei γ_{DFWM} den

nach dem Zwei-Niveau-Modell erwarteten Gang.¹⁵ Die vibronischen Polarisierbarkeiten γ^{vib} entsprechen ebenfalls den Modellen: So werden große Werte für die mäßig polarisierten polyenartigen Merocyanine mit Dicyanomethylen-Akzeptorgruppen und sehr kleine bzw. kleinere für die schwach polarisierten Ketone bzw. die cyaninartigen Merocyanine beobachtet. Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie die γ_0 -Werte. Weitere Widersprüche zwischen den aus DFWM- und TPA-Experimenten erhaltenen Polarisierbarkeiten dritter Ordnung liegen in den für bei 1064 nm nach den beiden Methoden erhaltenen Vorzeichen des Realteils von γ sowie der Relation zwischen den Beträgen des Real- und Imaginärteils. Anstelle weiterer Ausführungen soll an dieser Stelle auf die Originalarbeit verwiesen werden.^[115]

Zusammengefaßt stehen die Ergebnisse der TPA- und RAMAN-Experimente durchaus in Einklang mit bestehenden Modellen für die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von γ , wohingegen die nach dem DFWM-Verfahren erhaltenen γ -Werte derartige Zusammenhänge nicht erkennen lassen. Darüberhinaus werden deutliche Diskrepanzen zwischen den nach der TPA- und DFWM-Methode erhaltenen Real- und Imaginärteilen von γ beobachtet. Es ist bekannt, daß das DFWM-Experiment sowohl elektronische wie auch vibronische Beiträge zu γ erfaßt,^[116] allerdings kann über den quantitativen Zusammenhang beider Komponenten nichts ausgesagt werden. All dies führt letztlich zu fundierten Zweifeln,^[119] ob das DFWM-Experiment vollkommen verstanden ist.

Eine mehr „pragmatische“ Beurteilung der Verbindungen bzw. ihrer Polarisierbarkeiten dritter Ordnung im Hinblick auf eine potentielle Verwendung in nichtlinear optischen Materialien ist dennoch möglich. Für derartige Anwendungen ist der nichtlineare Brechungsindex im NIR-Bereich ausschlaggebend und dieser ist direkt mit γ_{DFWM} verknüpft (vgl. Kap. 1.1.4.2).^[6] Hierbei zeichnen sich wiederum **11d** und **11e** durch ihre hohen Werte von $\gamma_{\text{eff(DFWM)}} = 548 \times 10^{-60}$ bzw. $318 \times 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$ aus.

¹⁵ Positive und mit zunehmender Polarisation ansteigende Werte für die polyenartigen Merocyanine und negative Werte für die cyaninartigen.

4.1.4 NMR-Spektroskopie

4.1.4.1 ^1H NMR-Spektroskopie

4.1.4.1.1 Untersuchung des Octahydroanthracengerüsts des Cyanins 15

Die aliphatischen Protonen des Octahydroanthracengerüsts der planar fixierten (Mero)cyanine sind nicht Teil des Chromophors und ihre ^1H NMR spektroskopischen Signale stehen daher in keinem Zusammenhang zu den elektronischen Verhältnissen bzw. den optischen Eigenschaften der Moleküle. Dennoch lassen sich an ihnen einige interessante Beobachtungen machen. Das Cyanin **15** kann aufgrund seiner Symmetrie wiederum als Modellverbindung für die Merocyanine der Heptamethinreihe herangezogen werden. Die Numerierung der Positionen in Abb. 25 entspricht der systematischen Nomenklatur (und derjenigen der Merocyanine), wird aber der Symmetrie nicht gerecht. So sind die Positionen „3“ und „6“, „4“ und „5“ sowie „4a“ und „10a“ jeweils chemisch äquivalent und liefern nur einen Satz Signale.

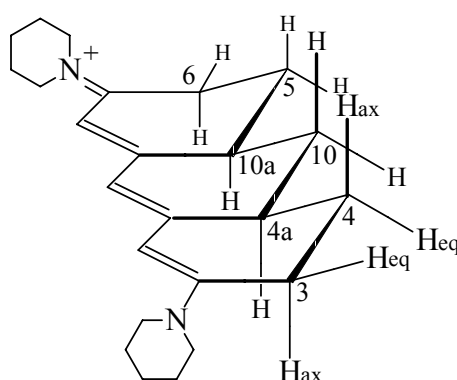


Abb. 25: Aliphatische Protonen des Octahydroanthracengerüsts des Cyanins **15**.

Herausragendes Merkmal sämtlicher Verbindungen ist die Identität einiger $^2J_{\text{H,H}}$ - und $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten. Das axiale Proton an C-10 (10- H_{ax}) erscheint im Spektrum (s. Abb. 26) als Quartett, da die Konstanten der geminalen Kopplung (mit 10- H_{eq}) und die der vicinalen (mit 4a- und 10a-H) zufällig gleich groß sind (s. Tabelle 21; $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.9 \text{ Hz.}$) (Vergleichbares wurde auch schon von v. EGGERS DOERING und KITAGAWA für andere Systeme beschrieben.^[120]) Für die analogen Kopplungen der vergleichbaren axialen Protonen (4- bzw. 5- H_{ax}) wird dieselbe Identität beobachtet; die zusätzliche (kleinere) Aufspaltung durch 3- H_{eq} führt zu einem „Dublett eines Quartetts“.

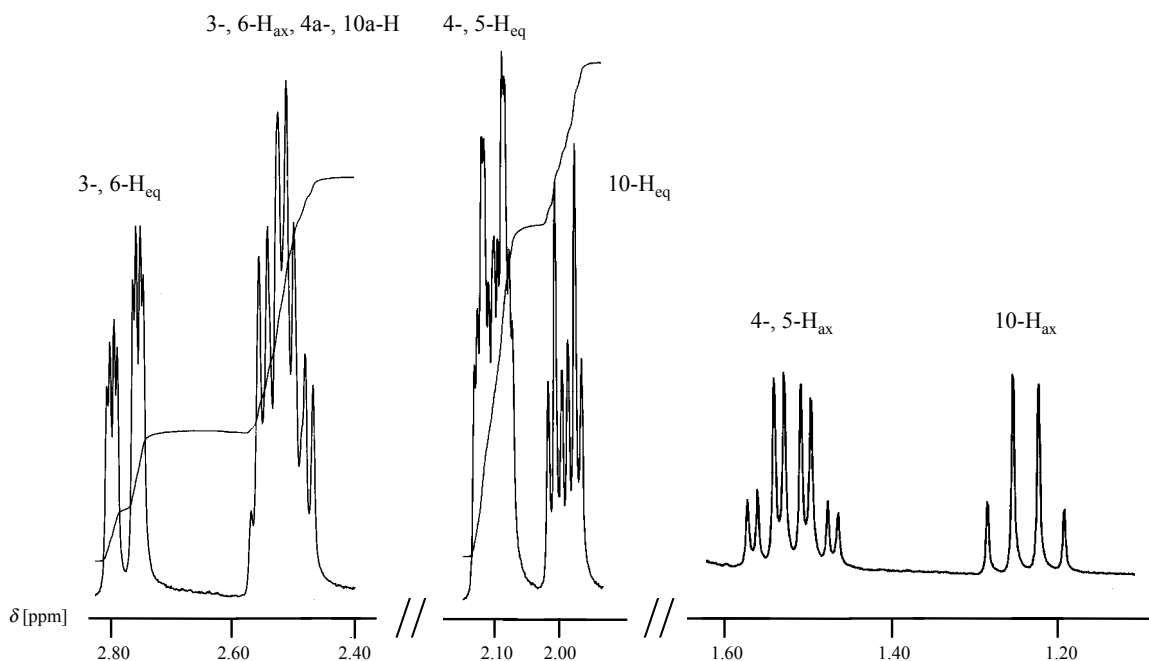


Abb. 26: Ausschnitte aus dem ^1H NMR-Spektrum des Cyanins **15** (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K)

Das äquatoriale Proton 10-H_{eq} liefert ein „Triplet eines Dubletts“ aufgrund der unterschiedlichen Kopplungen mit 10-H_{ax} ($^2J_{\text{H,H}}$) einerseits und 4a- , 10a-H ($^3J_{\text{H,H}}$) andererseits. Das Kopplungsmuster von 4-H_{eq} (bzw. 5-H_{eq}) entspricht einem „Dublett eines Triplets eines Dubletts“. Die Triplettaufspaltung entsteht dabei durch Kopplung mit 3-H_{ax} und 4a-H (bzw. 6-H_{ax} und 10a-H) und die beiden verbleibenden Dublettaufspaltungen durch Kopplungen mit 4-H_{ax} und 3-H_{eq} (bzw. 5-H_{ax} und 6-H_{eq}). In den Positionen „3“ und „6“ wird für das äquatoriale Proton (3-H_{eq} bzw. 6-H_{eq}) ein „Dublett eines Dubletts eines Dubletts“ beobachtet.

Die Signale von 3- , 6-H_{ax} und 4a- , 10a-H fallen zusammen und werden als „Multipllett“ detektiert.

Die oben für **15** beschriebene Äquivalenz einiger Positionen gilt in den Merocyaninen nicht mehr. Der elektronische Einfluß dieser Asymmetrie auf die Protonen ist jedoch nicht sehr stark, so daß 10-H_{ax} immer noch als „Quartett“ erscheint. Die Signalmuster der übrigen Positionen sind darüber hinaus analog zu denen in **15**.

Tabelle 21: Beobachtete Aufspaltung der ^1H NMR-Signale der chemisch nicht äquivalenten aliphatischen Protonen des Octahydroanthracengerüsts (A) durch Kopplung mit Protonen B des Cyanins **15** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K).

A		B	$^nJ_{AB}^{[a]}$	J	B'	$^nJ_{AB'}$	J	B''	$^nJ_{AB''}$	J	B'''	$^nJ_{AB'''}$	J
				/ Hz			/ Hz			/ Hz			/ Hz
$3^{[b]}\text{-H}_{\text{ax}}$	$m^{[c]}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-H_{eq}	ddd	3-H_{ax}	$^2J_{\text{ea}}$	17.2	4-H_{ax}	$^3J_{\text{ea}}$	4.8	4-H_{eq}	$^3J_{\text{ee}}$	2.0	—	—	—
$4^{[d]}\text{-H}_{\text{ax}}$	dq	4-H_{eq}	$^2J_{\text{ae}}$	12.9	3-H_{ax}	$^3J_{\text{aa}}$	12.9	4a-H	$^3J_{\text{aa}}$	12.9	3-H_{eq}	$^3J_{\text{ae}}$	4.9
4-H_{eq}	dtd	4-H_{ax}	$^2J_{\text{ea}}$	12.8	3-H_{ax}	$^3J_{\text{ea}}$	4.7	4a-H	$^3J_{\text{ea}}$	4.7	3-H_{eq}	$^3J_{\text{ee}}$	2.1
$4\text{a-H}^{[e]}$	$m^{[b]}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10-H_{ax}	q	10-H_{eq}	$^2J_{\text{ae}}$	12.9	4a-H	$^3J_{\text{aa}}$	12.9	10a-H	$^3J_{\text{aa}}$	12.9	—	—	—
10-H_{eq}	td	10-H_{ax}	$^2J_{\text{ea}}$	12.9	4a-H	$^3J_{\text{ea}}$	4.3	10a-H	$^3J_{\text{ea}}$	4.3	—	—	—

[a]: Indizierung: a = axial, e = äquatorial; [b]: chemisch äquivalent mit der 6-Position; [c]: Signale der Protonen 3-H_{ax} , 4a- , 10a-H fallen zusammen; [d]: chemisch äquivalent mit der 5-Position; [e]: eine Indizierung von 4a-H (und 10a-H) als „axiale“ Protonen ist letztlich nicht erforderlich, da nur jeweils ein „axiales“ Proton vorhanden ist.

4.1.4.1.2 Untersuchung der Polymethinketten der (Mero)cyanine

Die ^1H NMR Spektroskopie ist zu einer Untersuchung der Grundzustandspolarisation der planar fixierten Merocyanine nur bedingt geeignet. Zum einen enthalten die Polymethinketten keine vicinalen Protonen, über deren Kopplungskonstanten ein direkter Rückschluß auf die BLA gezogen werden kann. Zum anderen wird die chemische Verschiebung der Protonen prinzipiell nicht nur von der Ladungsdichte am Polymethinkohlenstoff sondern auch von Anisotropieeffekten benachbarter Gruppen beeinflusst.^[43]

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methinprotonen der Merocyanine (s. Tabelle 22) verdeutlicht zunächst, daß die Protonen 1-H sämtlicher Ketone gegenüber denen der Methandicarbonitrile aufgrund der Anisotropie der benachbarten Carbonylgruppe deutlich hochfeldverschoben sind. Tendenziell scheint jedoch $\delta^1\text{H}$ von 1-H mit zunehmender Grundzustandspolarisation innerhalb der beiden genannten Gruppen abzunehmen; dies wird besonders deutlich bei den „Sprüngen“ von **10e** zu **12** bzw. von **11e** zu **14**. Diesem Trend entgegen ist 1-H im „Thiobarbitursäurederivat“ **13** allerdings stark entschirmt.

Für 9-H sind die chemischen Verschiebungen in Folge der größeren Entfernung zu den unterschiedlichen Akzeptorgruppen für Ketone und Methandicarbonitrile weitgehend unabhängig von Anisotropieeffekten und daher für beide Gruppen ähnlicher. Innerhalb jeder der beiden genannten Gruppen mit gegebener Akzeptorgruppe sinkt $\delta^1\text{H}$ wiederum mit zunehmender Polarisierung. Allerdings sind die Werte für die Ketone grundsätzlich etwas kleiner als die der korrespondierenden¹⁶ Dicyanomethylenderivate.

Tabelle 22: Chemische Verschiebungen ($\delta^1\text{H}$ [ppm]) und Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$) der methinischen Protonen der (Mero)cyanine **10–15** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K).

		Heptamethine				Pentamethine		
		1-H	9-H	8-H		1-H	8-H	
Ketone	10a	5.82	6.12	6.63 (d, 2.0 Hz)	—	—	—	
	10b	5.80	6.08	6.51 (d, 1.8 Hz)	—	—	—	
	10c	5.80	6.09	6.58 (d, 2.1 Hz)	—	—	—	
	10d	5.79	6.06	6.55 (s)	19a	5.84	6.57 (d, 1.9 Hz)	
	10e	5.77	6.02	6.30 (s)	19b	5.78	6.27 (d, 1.4 Hz)	
	12	5.65	5.77	5.34 (s)	—	—	—	
Methandicarbonitrile	11a	6.56	6.19	6.68 (d, 2.0 Hz)	—	—	—	
	11b	6.52	6.14	6.54 (d, 1.7 Hz)	—	—	—	
	11c	6.53	6.16	6.65 (d, 1.9 Hz)	—	—	—	
	11d	6.52	6.13	6.63 (s)	20a	6.57	6.69 (d, 1.4 Hz)	
	11e	6.46	6.06	6.30 (s)	20b	6.47	6.33 s	
	14	6.19	5.74	5.41 (s)	21	6.19	5.55 s	
— ^[a]	13	7.92	6.08	5.75 (s)	—	—	—	
Cyanin	15	5.75	5.94	5.75 (s)	—	—	—	

[a]: „Thiobarbitursäurederivat“.

Eine interessante Entwicklung wird an 8-H beobachtet: Innerhalb der Merocyanine mit Dialkylaminoaryl-Donorgruppen sind unabhängig von der Kettenlänge die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Piperidinothienyllderivate **10e** und **11e** bzw. **19b** und **20b** grundsätzlich um 0.25–0.36 ppm niedriger als die der vergleichbaren *N,N*-Dialkylaminophenylverbindungen. Des weiteren scheint $\delta^1\text{H}$

¹⁶ vgl. dazu Kap. 4.1.2.2.

von 8-H in den Piperidinothienylverbindungen von einem Austausch der Keto- gegen die Dicyanomethylengruppe nicht bzw. wesentlich schwächer beeinflusst zu werden als in den analogen Phenylderivaten. So unterscheiden sich die Werte der korrespondierenden Verbindungen **10e** und **11e** bzw. **19b** und **20b** gar nicht bzw. nur um 0.06 ppm, während für die anderen korrespondierenden Paare merklich höhere $\Delta\delta$ -Werte gefunden werden (**10c**→**11c**: $\Delta\delta = 0.07$ und **10d**→**11d**: $\Delta\delta = 0.08$ bzw. **19a**→**20a**: $\Delta\delta = 0.12$ ppm). Auffällig ist weiterhin, daß $\delta^1\text{H}$ von 8-H bei den Verbindungen ohne Dialkylaminogruppe einerseits ebenfalls nur unwesentlich von einem Wechsel der Akzeptorgruppe beeinflusst wird (mit $\Delta\delta = 0.05$ bzw. 0.03 ppm für **10a**→**11a** bzw. **10b**→**11b**). Darüber hinaus verhalten sich die Thienyl- und Phenylverbindungen tendenziell gleich. Dieser Unterschied in der 8-Position zwischen „echten“ Merocyaninen mit Piperidinothienyl-Donorgruppen und den butyl-substituierten Thiophenderivaten zeigt letztlich gewisse Parallelen zu den in Kap. 4.1.1.2 diskutierten Kristallstrukturen cyaninartig- und polyenartig-substituierter Thiophene.

Für die korrespondierenden Heptamethin- und Pentamethinderivate mit identischen Endgruppen sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen der Protonen 1-H bzw. 8-H mit maximalen Unterschieden von 0.06 ppm sehr gut vergleichbar. Lediglich das homologe Paar **14/21** unterscheidet sich an 8-H um 0.14 ppm.

4.1.4.2 ^{13}C NMR-Spektroskopie

Auf die Nutzung der ^1H NMR Spektroskopie zur Untersuchung der Grundzustandspolarisation offenkettiger Donor-Akzeptor-substituierter Oligoenen (Merocyanine) über die Kopplungskonstante vicinaler Protonen ($^3J_{\text{H,H}}$) wurde bereits in Kap. 1.2.1 hingewiesen. Die Betrachtung der polymethinischen Kohlenstoffatome liefert jedoch einen direkteren Eindruck von der Verteilung der Ladungsdichte entlang der Polymethinkette. Als experimentell zugängliche Größe dienen hierbei die ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen. Die Korrelation zwischen Ladungsdichte und $\delta^{13}\text{C}$ sollte zumindest für eine qualitative Diskussion ausreichen.^[121]

4.1.4.2.1 Vergleich mit Daten analoger offenkettiger Verbindungen

Wie in Kap. 4.1.2.4 erwähnt, sind zahlreiche „offenkettige“ Analoga der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen in der Literatur beschrieben; allerdings finden sich selten Angaben zu den ^{13}C NMR-Spektren. Aus diesem Grunde werden zur Diskussion nur selbsterhobene Daten einiger ausgewählter Verbindungen herangezogen. Die zu **12** bzw. **15** analogen „offenkettigen“ Vergleichsverbindungen *N,N*-Dimethylaminoheptatrienal^[43] bzw. 1,7-Bis-*N,N*-dimethylaminoheptamethiniumchlorid^[122] wurden von WÜRTHNER bzw. DÄHNE freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Durch Umsetzung der erstgenannten Verbindung mit Malonitril wurde das **14** entsprechende „offenkettige“ Methandicarbonitril^[112] erhalten.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$, s. Tabelle 24, S. 114) der (Mero)cyanine mit denen ihrer „offenkettigen“ Analoga belegt den in Kap. 4.1.2.4 postulierten Akzeptorcharakter (relativ zu Wasserstoff) der überbrückenden Alkylgruppen des Octahydroanthracengerüsts (s. Tabelle 23).

Tabelle 23: Relative Verschiebungen der ^{13}C NMR Signale der Polymethinkettenatome ($\Delta(\delta^{13}\text{C})$) und der C,H-Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{C,H}}$, $\Delta(^1J_{\text{C,H}})$) der planar fixierten (Mero)cyanine **12**, **14** und **15** verglichen mit denen offenkettiger Vergleichsverbindungen.

	12 ^[a]			14 ^[a]			15 ^[b]		
	$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	$^1J_{\text{C,H}}$	$\Delta(^1J_{\text{C,H}})$	$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	$^1J_{\text{C,H}}$	$\Delta(^1J_{\text{C,H}})$	$\Delta(\delta^{13}\text{C})$	$^1J_{\text{C,H}}$	$\Delta(^1J_{\text{C,H}})$
	[ppm]	/ Hz	/ Hz	[ppm]	/ Hz	/ Hz	[ppm]	/ Hz	/ Hz
C-2	6.1	—	—	8.8	—	—	2.6	—	—
C-1	−6.0	157.4	0.6	−4.3	158.8	2.0	−3.2	161.3	3.2
C-9a	6.3	—	—	7.3	—	—	7.0	—	—
C-9	−2.2	154.1	0.2	−3.3	155.9	2.1	−3.1	155.1	2.6
C-8a	6.4	—	—	8.2	—	—	7.0	—	—
C-8	0.9	153.4	4.0	−1.0	160.1	3.9	−3.2	161.3	3.2
C-7	4.2	—	—	4.3	—	—	2.6	—	—

[a]: in CDCl_3 ; [b]: in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Die Signale der substituierten Kohlenstoffatome C-2, C-9a, C-8a und C-7 sind in den planar fixierten Verbindungen ausnahmslos zu tieferem Feld verschoben, sowie diejenigen von C-1,

C-9 und C-8 zu höherem. Allerdings ist der Effekt bei den letztgenannten Positionen schwächer ausgeprägt.

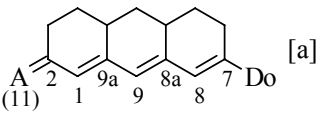
Die C,H-Kopplungskonstanten an den drei unsubstituierten Positionen in allen drei planar fixierten Molekülen sind gegenüber denen der Vergleichsverbindungen nur geringfügig erhöht und entsprechen nach wie vor weitgehend dem für elektronenreiche Positionen erwarteten Wert von ca. 155 Hz (vgl. Kap. 1.2.1).^[43] Allerdings scheint bei den Merocyaninen **12** und **14** die relative Erhöhung von $^1J_{C,H}$ mit zunehmendem Cyanincharakter anzusteigen und ist an der donornahen Position C-8 bedeutend größer als an den anderen Positionen. Die beobachtete, durch die sterische Fixierung der Polymethinkette erzwungene Inversion der Bindungswinkelalternanz (s. Kap. 4.1.1.1) läßt jedoch anscheinend die elektronischen Verhältnisse im wesentlichen unbeeinflusst.

4.1.4.2.2 Grundzustandspolarisation und chemische Verschiebungen der Polymethinkohlenstoffatome

In den chemischen Verschiebungen der Polymethinkohlenstoffatome der hier betrachteten (Mero)cyanine spiegelt sich erwartungsgemäß^[43] die Alternanz der π -Elektronendichte entlang der Polymethinkette sehr deutlich wider (s. Tabelle 24 und Tabelle 27, S. 120).

An dieser Stelle soll der Frage nachgegangen werden, ob sich die steigende Grundzustandspolarisation (bzw. Cyaninartigkeit) als Folge stärkerer Donor- und Akzeptorgruppen anhand der chemischen Verschiebungen der Polymethinkohlenstoffatome der planar fixierten Heptamethinkette beobachtet werden kann. Da in dieser Arbeit im wesentlichen „chemisch“-strukturbezogene Zusammenhänge untersucht werden sollen, wird die Ordnung der Merocyanine nach steigender Grundzustandspolarisation anhand „chemischer Intuition“ vorgenommen. Von der Nutzung eines quantifizierbaren, physikalischen Parameters (z.B. c^2) wird abgesehen, da dies aufgrund der sehr ähnlichen c^2 -Werte für die meisten polyenartigen Merocyanine auch nicht hilfreich wäre (vgl. Tabelle 17, S. 98 und Tabelle 18, S. 99).

Tabelle 24: Chemische Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$ [ppm]) der Polymethinkettenatome der Heptamethin(mero)cyanine **10–14** (100 MHz, CDCl_3 , 298 K).

									
		C-11	C-2	C-1	C-9a	C-9	C-8a	C-8	C-7
Ketone	10a	—	199.9	122.9	159.9	124.7	149.4	124.3	144.3
	10b	—	199.8	122.7	159.7	124.5	149.0	122.5	138.5
	10c	—	199.9	122.2	160.4	123.4	150.3	121.6	144.5
	10d	—	199.8	121.9	160.5	123.0	150.5	120.8	144.5
	10e	—	199.8	121.8	160.4 ^[b]	122.8	150.0	119.5	139.2
	12	—	199.3	118.0	162.1	115.8	153.5	99.6	154.1
Methandi-carbonitrile	11a	74.6	169.6	119.8	159.0	125.0	153.0	124.4	146.6
	11b	74.1	169.4	119.6	158.9	124.7	152.7	122.6	140.7
	11c	73.2	169.5	119.0	159.6	123.7	154.2	121.6	147.0
	11d	72.7	169.4	118.7	159.7	123.4	154.5	120.9	147.2
	11e	72.0	169.1	118.5	159.5	122.9	154.1	119.3	141.9
	14	64.2	167.7	113.8	161.5	116.0	160.2	100.0	157.4
— ^[c]	13	100.1	165.4	122.5	167.6	120.3	167.7	103.8	161.3
Cyanin	15	—	163.4	102.0	167.1	115.9	167.1	102.0	163.4

[a]: A = Akzeptorgruppe, Do = Donorgruppe; [b]: evtl. C-5'; vgl. Kap. 6.3.1.2.5; [c]: „Thiobarbitursäurederivat“.

Einer ersten Klassifizierung nach zunehmender Stärke der Akzeptorgruppen in „Ketone“ und „Methandicarbonitrile“ sowie das einzelne „Thiobarbitursäurederivat“ folgt innerhalb dieser Gruppen die Unterteilung nach steigender Donorstärke, die in den Kap. 4.1.2.2 und 4.1.3.1 vorgenommen wurde. Dieses Verfahren wird bereits durch die Tatsache bestätigt, daß die chemische Verschiebung des zentralen Kohlenstoffatoms der Dicyanomethylengruppe (C-11) in der Reihe der so geordneten Methandicarbonitrile **11a–11e** kontinuierlich abnimmt (s. Tabelle 24). Die zugrundeliegende Erhöhung der Elektronendichte an C-11 entspricht einer zunehmenden Bedeutung der ladungsgetrennten Resonanzstruktur zum Grundzustand der Methandicarbonitrile, wie sie in Kap. 4.1.2.1, Schema 39, S. 76 durch die erste mesomere Struktur dargestellt ist. Der „Sprung“ von $\delta^{13}\text{C}$ zwischen dem polyenartigen **11e** und dem

angedeutet cyaninartigen **14** unterstreicht dies eindrucksvoll. (Vergl. hierzu die Untersuchungen an „BROOKER's Merocyanin“ (4-[(1-Methyl-4(1*H*)-pyridinyliden)ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on) von MORLEY *et al.*)^[123] Diese Unterscheidung der Merocyanine anhand der chemischen Verschiebung von C-11 ist allerdings auf die Methandicarbonitrile beschränkt. Zum einen besitzen die Ketone ein derartiges C-Atom nicht, zum anderen ist diese Position in dem nachweislich am stärksten polarisierten Merocyanin **13** chemisch nicht mit den anderen vergleichbar. Für einen umfassenden Vergleich aller hier betrachteten Heptamethinmerocyanine ist daher ein anderes Kriterium nötig.

Zu diesem Zweck wird vergleichbar mit Kap. 4.1.4.2.1 ein „($\delta^{13}\text{C}$)-Deviation“-Parameter $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ eingeführt, der den Unterschied zwischen der chemischen Verschiebung eines Merocyanin-Polymethinkohlenstoffatoms an der Position „n“ ($\delta^{13}\text{C-n}_{\text{Merocyanin}}$) (s. Tabelle 24, S. 114) relativ zu derjenigen eines Polymethinkohlenstoffatoms an der analogen Position im Cyanin **15** ($\delta^{13}\text{C-n}_{\text{Cyanin}}$) angibt (s. Gl. (22)):

$$\Delta(\delta^{13}\text{C}) = \delta^{13}\text{C-n}_{\text{Merocyanin}} - \delta^{13}\text{C-n}_{\text{Cyanin}}. \quad (22)$$

Ein $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Wert von „0“ entspricht der Aussage *weist die gleiche chemische Verschiebung auf wie die analoge Position im Cyanin 15*.

Die erhaltenen ($\delta^{13}\text{C}$)-Deviationswerte sind in Tabelle 25 zusammengefasst und in Abb. 27 (S. 117) graphisch dargestellt. Die Werte für C-2 und C-7 bleiben dabei unberücksichtigt, da hierdurch die unterschiedlichen induktiven Einflüsse der verschiedenen Donor- und Akzeptorgruppen auf die besagten *ipso*-Positionen ausgeklammert bleiben.

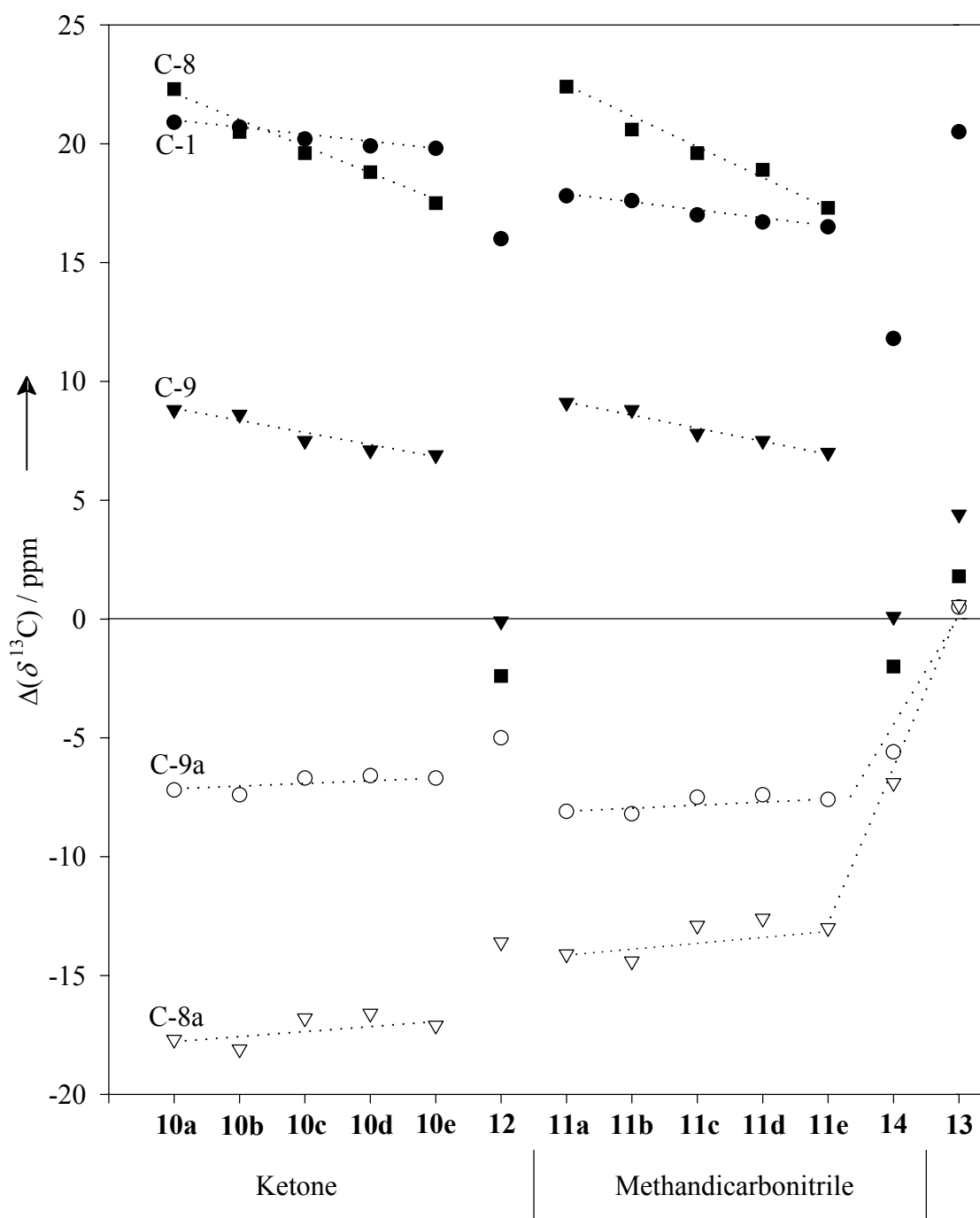
Dargestellt sind für jedes Merocyanin die $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte der einzelnen C-Atome, wobei identische Symbole jeweils einer Position entsprechen (z.B. sind die $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte der Atome C-8 als „■“ dargestellt, die der C-9 als „▼“ usw.); die gestrichelten Hilfslinien dienen der besseren Orientierung.

Tabelle 25: ($\delta^{13}\text{C}$)-Deviation ($\Delta(\delta^{13}\text{C})$ [ppm]) der Heptamethinmerocyanine **10–14** gemäß Gl. (22), (100 MHz, CDCl_3 , 298 K).

		C-2	C-1	C-9a	C-9	C-8a	C-8	C-7
Ketone	10a	36.5	20.9	−7.2	8.8	−17.7	22.3	−19.1
	10b	36.4	20.7	−7.4	8.6	−18.1	20.5	−24.9
	10c	36.5	20.2	−6.7	7.5	−16.8	19.6	−18.9
	10d	36.4	19.9	−6.6	7.1	−16.6	18.8	−18.9
	10e	36.4	19.8	−6.7	6.9	−17.1	17.5	−24.2
	12	35.9	16.0	−5.0	−0.1	−13.6	−2.4	−9.3
Methandi- carbonitrile	11a	6.2	17.8	−8.1	9.1	−14.1	22.4	−16.8
	11b	6.0	17.6	−8.2	8.8	−14.4	20.6	−22.7
	11c	6.1	17.0	−7.5	7.8	−12.9	19.6	−16.4
	11d	6.0	16.7	−7.4	7.5	−12.6	18.9	−16.2
	11e	5.7	16.5	−7.6	7.0	−13.0	17.3	−21.5
	14	4.3	11.8	−5.6	0.1	−6.9	−2.0	−6.0
—[a]	13	2.0	20.5	0.5	4.4	0.6	1.8	−2.1

[a]: „Thiobarbitursäurederivat“.

Es fällt auf, daß die elektronenreichen Positionen C-1, C-8 und C-9 fast ausnahmslos positive $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte aufweisen und die der elektronenarmen C-8a und C-9a negative bzw. vereinzelt schwach positive. In der Gruppe der Ketone werden mit zunehmender Donorstärke tendenziell leicht abfallende $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ -Werte beobachtet, wobei dieser Effekt beim Übergang zum vinylogenen Amid **12** am stärksten ausgeprägt ist. Während für die Atome C-1, C-8 und C-9 dieser Gang uneingeschränkt gilt, beobachtet man an C-8a und C-9a, daß die Thienylderivate **10b** und **10e** gegenüber ihren Phenylanaloga **10a** bzw. **10c** und **10d** geringfügig (0.1–0.5 ppm) erhöhte $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ -Werte aufweisen. Der gleiche Gang von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ wird in der Gruppe der Methandicarbonitrile **11–14** beobachtet, ebenso die o.a. leichte Erhöhung der Signale der Thienylderivate **11b** und **11e** relativ zu **11a,c,d**.



Grundzustandspolarisation (willkürlich, ohne Maßstab) \longrightarrow

Abb. 27: $(\delta^{13}\text{C})$ -Deviation ($\Delta(\delta^{13}\text{C})$) gemäß Gl. (22) der Polymethinkohlenstoffatome der planar fixierten Merocyanine **10–14**.

An C-1 führt eine Verstärkung der Akzeptorgruppe bei den korrespondierenden Paaren mit identischer „aromatischer“ Donorgruppe (Keton \rightarrow Methandicarbonitril; z.B. **10a** \rightarrow **11a** usw.)

zu einer Abnahme von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ um 3.1–3.3 ppm sowie um 4.2 ppm für **12**→**14**. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht für das „Thiobarbitursäurederivat“ **13**, das einen um 4.5 ppm erhöhten Wert gegenüber dem Keton **12** aufweist. Ein vergleichbarer Gang zeigt sich an C-8a, wo sich $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ mit zunehmender Akzeptorstärke um 3.6–4.1 ppm bei Molekülen mit „aromatischen“ Donorgruppen, sowie um 6.7 ppm für **12**→**14** und 14.2 ppm für **12**→**13** verringert. Die Entwicklung von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ an C-9a ist dagegen gegenläufig: Die Methandicarbonitrile zeigen geringfügig (0.8–0.9 bzw. 0.6 ppm für **14**) größere Werte, wobei **13** mit einer Verringerung um 5.5 ppm wiederum herausfällt (vgl. die Situation an C-1). Interessanterweise ist $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ an C-8 und C-9 dagegen von der Variation der Akzeptorstärke unabhängig.

Weiterhin wird beobachtet, daß die Elektronenverteilung im zentralen Bereich der Polymethinkette an C-8a, C-9 und C-9a bei den cyaninartigen Merocyaninen **14** und **13** im Vergleich zu den polyenartigen zum einen zunehmend „symmetrischer“ wird, sowie $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ an C-8a und C-9a in **13** fast den Wert Null annimmt (s. die grau unterlegten Bereiche in Tabelle 24 und Tabelle 25). Die Tatsache der zunehmend symmetrischen Ladungsverteilung sowie des mit steigendem Cyanincharakter nahezu verschwindenden $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ -Wertes an C-8a und C-9a lassen vermuten, daß sich für die hier betrachtete Verbindungsklasse das Ausmaß der Cyaninartigkeit an einem der genannten Atome tendenziell ablesen läßt (vgl. Abb. 27). An beiden Positionen führt bei gegebener Akzeptorgruppe (d.h. jeweils in der Gruppe der Ketone wie auch in derjenigen der Methandicarbonitrile) die Erhöhung der Grundzustandspolarisation aufgrund steigender Donorstärke jeweils zur Abnahme von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$.

Betrachtet man jedoch beide Gruppen zusammen, so wird lediglich an C-8a eine einheitliche Entwicklung von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ beobachtet: Verringerung von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ mit zunehmender Grundzustandspolarisation durch Variation der Donorgruppe bei jeweils gegebener Akzeptorgruppe *und* generell kleinere $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ -Werte in der Gruppe der stärker polarisierten Methandicarbonitrile (das zweite Kriterium wird bei C-9a nicht erfüllt). Der Wechsel der Natur der Donorgruppen („aromatisch“ oder „direkt an die Polymethinkette gebundene Dialkylaminogruppe“) stört dabei nicht. Der $|\Delta(\delta^{13}\text{C})|$ -Wert an C-8a für **12** ist gegenüber denjenigen von **10a–10e** zwar drastisch reduziert, aber immer noch etwas größer als die der Methandicarbonitrile **11c–11e** (**11a** und **11b** sind keine Merocyanine im engeren Sinne, vgl. Kap. 4.1.2.1).

Zusammengefaßt spiegelt die chemische Verschiebung des Atoms C-8a in dieser Form innerhalb der Polymethinkette der hier betrachteten planar fixierten Heptamethinmerocyanine

die steigende Grundzustandspolarisation zumindest relativ und qualitativ wider. Die $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte umspannen den Bereich von -17.7 ppm für das sehr schwach polarisierte **10a** bis zu 0.6 ppm für das nahezu cyaninartige **13**. Davon ausgehend kann man postulieren, daß ein bis ins „Cyanin-Limit“ polarisiertes Merocyanin an C-8a den Wert $\Delta(\delta^{13}\text{C}) \approx 0$ aufweisen sollte und – konsequenterweise – die Polarisation über das „Cyanin-Limit“ hinaus zu $\Delta(\delta^{13}\text{C}) > 0$ führen sollte.

Zur Überprüfung der letzten Aussagen wurde versucht, ^{13}C NMR-Spektren in polaren Lösungsmitteln zu erhalten, in denen **14** zunehmend cyaninartiger und **13** über den Cyaninzustand hinaus polarisiert wird (vgl. Abb. 20, S. 90 und Abb. 21, S. 91). Die ungenügende Löslichkeit der Verbindungen ließ jedoch nur Messungen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zu. Auch hierin konnten keine befriedigenden 2D Experimente zur eindeutigen Zuordnung der quartären C-Atome durchgeführt werden. Tabelle 26 enthält die für sämtliche quartären C-Atome der Polymethinkette beobachteten chemischen Verschiebungen. In Klammern sind die jeweiligen $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte, die im Vergleich zu dem Signal von C-8a des Cyanins **15** in dem gleichen Lösungsmittel erhalten wurden, angegeben.

Tabelle 26: Nicht zugeordnete chemische Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$) der Polymethinkettenatome C- n_i (C-2, C-7, C-8a und C-9a) der Heptamethinmerocyanine **13** und **14** sowie die relativ zu C-8a in **15** berechneten $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 298 K).

		C- n_1	C- n_2	C- n_3	C- n_4
14	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	164.7	164.2	162.1	161.3
	$\Delta(\delta^{13}\text{C})$ [ppm]	-1.4	-1.9	-4.0	-4.8
13	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	168.6	168.4	162.2	156.7
	$\Delta(\delta^{13}\text{C})$ [ppm]	2.5	2.3	-3.9	-9.4

Ein ausgeprägter Cyanincharakter von **14** sollte sich zunächst in einer nahezu symmetrischen Ladungsverteilung bzw. sehr ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten an C-8a und C-9a äußern. Zum zweiten wird für $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ an C-8a ein gegenüber dem in CDCl_3 erhaltenen deutlich verringerter Wert von $|\Delta(\delta^{13}\text{C})| < 6.9$ ppm erwartet. Aufgrund der nicht eindeutigen Signalzuordnung kann über die Erfüllung des ersten Kriteriums keine Aussage getroffen werden. Das zweite wird jedoch von jeder der möglichen Zuordnungen erfüllt, da alle $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte zwischen -1.4 und -4.8 ppm liegen.

Für **13** kann die abnehmende Symmetrie der Ladungsverteilung ebenfalls nicht eindeutig belegt werden, zwei der möglichen Zuordnungen erfüllen jedoch die Forderung, daß an C-8a $\Delta(\delta^{13}\text{C}) > 0.6$ ppm beobachtet werden muß.

4.1.4.2.3 Vergleich der Hepta- und Pentamethinmerocyanine

Die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome der Pentamethinmerocyanine **19a–21** zeigen erwartungsgemäß die gleiche Alternanz wie die ihrer höheren Homologen (s. Tabelle 27 und Tabelle 24, S. 114). Die Ordnung der Merocyanine nach steigender Polarisierung entspricht den für die Heptamethine erläuterten Gesichtspunkten. Auch hier wird eine mit zunehmender Grundzustandspolarisation steigende Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom der Dicyanomethylengruppe (C-9) beobachtet.

Tabelle 27: Chemische Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$ [ppm]) der Polymethinkettenatome der Pentamethinmerocyanine **19–21** (100 MHz, CDCl_3 , 298 K).

	C-9	C-2	C-1	C-8a	C-8	C-7
19a	—	200.0	122.3	160.3	120.3	148.3
19b	—	199.6	121.7	159.9	118.3	142.7
20a	72.9	169.9	119.0	159.7	120.2	152.0
20b	71.2	169.1	118.0	159.2	118.2	146.5
21	61.6	167.8	111.3	163.7	99.6	160.2

Eine „Analogie“ der Positionen innerhalb der Polymethinketten, wie sie in Kap. 4.1.4.2.2. näherungsweise beim Vergleich der Merocyanine mit dem Cyanin der Heptamethinserie angenommen wurde, kann bei den homologen Paaren der Pentamethin- und Heptamethinmerocyanine so nicht vorausgesetzt werden. Die Vermutung liegt nahe, daß die jeweils „äußeren“, d.h. in relativ kurzer Entfernung zur Donor- bzw. Akzeptorgruppe befindlichen Positionen C-2 und C-1 bzw. C-7 und C-8 noch überwiegend dem Einfluß der (jeweils identischen) Endgruppen unterliegen. Demzufolge sollten sie recht ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen. Der Vergleich erfolgt wiederum über die Berechnung einer ($\delta^{13}\text{C}$)-Deviation in Form der $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ -Werte gemäß Gl. (23):

$$\Delta(\delta' ^{13}\text{C}) = \delta ^{13}\text{C-nPentamethin} - \delta ^{13}\text{C-nHeptamethin}. \quad (23)$$

Als einziges Merocyanin mit stark ausgeprägtem Cyanincharakter besitzt **21** in der Gruppe der Pentamethinmerocyanine eine Sonderstellung. Die Diskussion der $\Delta(\delta' ^{13}\text{C})$ -Werte soll sich daher auf C-9 beschränken: Die gegenüber seinem höheren Homologen **14** stark erhöhte Elektronendichte ($\Delta(\delta' ^{13}\text{C}) = -2.6$ ppm) verdeutlicht, daß aufgrund der kürzeren Konjugationslänge vergleichsweise mehr Ladungsdichte vom Donor zum Akzeptor „verschoben“ ist, d.h. der Anteil der zwitterionischen Grenzstruktur zum Grundzustand des „kürzeren“ Moleküls größer ist. Der analoge Vergleich der Methandicarbonitrile mit „aromatischen“ Donorgruppen zeigt dagegen einen wesentlich geringeren Effekt, der für die Verbindung mit der stärker elektronenschiebenden Piperidinothienyl-Donorgruppe **20b** allerdings etwas ausgeprägter ist.

Tabelle 28: „($\delta' ^{13}\text{C}$)-Deviation“ ($\Delta(\delta' ^{13}\text{C})$ [ppm]) der Pentamethinmerocyanine **19–21** gemäß Gl. (23), (100 MHz, CDCl_3 , 298 K).

	C-9 ^[b]	C-2	C-1	C-8a	C-8	C-7	$\delta ^{13}\text{C-8a}_{\text{Pent.}} - \delta ^{13}\text{C-9a}_{\text{Hept.}}$
19a	—	0.2	0.4	9.8	−0.5	3.8	−0.2
19b	—	−0.2	−0.1	9.9	−1.2	3.5	−0.5
20a	0.2	0.5	0.3	5.2	−0.7	4.8	0.0
20b	−0.8	0.0	−0.5	5.1	−1.1	4.6	−0.3
21	−2.6	0.1	−0.5	3.5	−0.4	2.8	2.2

[a]: A = Akzeptorgruppe, Do = Donorgruppe; [b]: entspricht der Position C-11 in **11d,e** und **14**.

Bei den polyenartigen Merocyaninen **19** und **20** werden generell gute Übereinstimmungen der chemischen Verschiebungen an den elektronenreichen Positionen C-1 und C-8 sowie an dem elektronenarmen C-2 (direkt mit der Akzeptorgruppe verknüpft) mit kleinen $\Delta(\delta' ^{13}\text{C})$ -Werten von −1.2 bis 0.5 ppm gefunden. Die demgegenüber großen $\Delta(\delta' ^{13}\text{C})$ -Werte an den elektronenarmen Positionen C-7 und C-8a zeigen zusätzlich eine Abhängigkeit von der Akzeptorgruppe. So werden an C-7 die größeren Werte bei den Methandicarbonitrilen **20a,b** beobachtet ($\Delta(\delta' ^{13}\text{C}) = 4.8$ und 4.6 ppm statt 3.8 und 3.5 ppm bei den Ketonen **19a,b**). Dahingegen

kehren sich an C-8a die Verhältnisse um ($\Delta(\delta^{13}\text{C}) = 9.8$ und 9.9 ppm bei den Ketonen statt 5.1 und 5.2 ppm bei den Methandicarbonitrilen).

Während demnach die „donornahen Seiten“ der homologen Polymethinketten deutliche Unterschiede in der Ladungsverteilung aufweisen, besteht auf der „akzeptornahen Seite“ an C-2 und C-1 gute Übereinstimmung. Dies widerlegt zunächst die eingangs beschriebene Annahme von der generellen Ähnlichkeit der „äußeren“ Positionen. Zusätzlich wirft es die Frage auf, ob die zentrale Position C-8a der Pentamethine nicht eher mit der „akzeptornahen“ Position C-9a der Heptamethine als mit der „donornahen“ Position C-8a vergleichbar ist – zu der ja die vom Betrage her größten ($\delta^{13}\text{C}$)-Deviationsen gefunden wurden. Die entsprechenden (gemäß der in Tabelle 28, letzte Spalte, angegebenen Beziehung erhaltenen) Werte bestätigen dies zumindest für **19a–20b**. Zusammengefaßt scheint also die Akzeptorgruppe in polyenartigen Merocyaninen die Elektronenverteilung innerhalb der Polymethinkette „vom Ende zur Mitte hin“ stärker zu beeinflussen als die Donorgruppe.

4.2 Eigenschaften der monomeren und thienylverbrückten oligomeren Quadraine

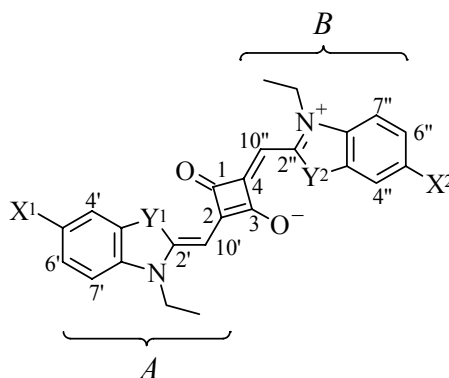
4.2.1 Strukturaufklärung

Für alle Verbindungen mit Ausnahme des Pentameren **53** wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten, allerdings belegen die Daten bei einigen Verbindungen einen definierten Gehalt an Wasser bzw. Methanol. Der größte Wassergehalt mit zwei Molekülen H₂O pro Farbstoffmolekül wurde beim Tetrameren **52** gefunden.

4.2.1.1 NMR Spektroskopie

Die ¹H NMR-Spektren der symmetrischen monomeren Quadraine **49a,c,e,g** enthalten lediglich einen Satz Signale für die Protonen der (substituierten) Endgruppen bzw. der methinischen Positionen. Hieraus kann auf die in dieser Arbeit durchweg verwendete punktsymmetrische Konformation der Quadraine (vgl. Schema 41) geschlossen werden.

Von besonderem Interesse sind die chemischen Verschiebungen der Polymethinket-tenatome und ihre Veränderungen im Zuge der Substitution bzw. Oligomerisierung.



Schema 41: Numerierung ausgewählter Atome in den monomeren Quadrainen bzw. Unter-einheiten der verbrückten Oligomere; Erläuterungen s. Text.

Der Vergleich der Daten erfolgt anhand der in Schema 41 vorgenommenen Numerierung (für genaue Strukturdetails s. Tabelle 5, S. 60 und Tabelle 6, S. 61) und folgenden Definitionen: Bei der monosubstituierten Verbindung **49d** wird der Thienylsubstituent als X² an der Endgruppe *B* angenommen. Im Dimeren **50a** wird durch X² der über die Thiopheneinheit ange-

knüpfte zweite Quadrain-Untereinheit bezeichnet. Im unsymmetrischen **49f** steht *A* für die Indolenin- und *B* für die Benzothiazolendgruppe.

Tabelle 29: Chemische Verschiebungen ($\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ [ppm]) ausgewählter Atome in den monomeren Quadrainen bzw. verbrückten Oligomeren (vgl. Schema 41, S. 123; 400 MHz, CDCl_3 , 298 K).

	<i>A</i>			C_4O_2 -Vierring				<i>B</i>		
	10'-H	C-10'	C-2'	C-2	C-1	C-3	C-4	10''-H	C-10''	C-2''
49a	5.96	86.2	169.6	178.8	181.1	181.1	178.8	5.96	86.2	169.6
49d	5.99	86.4	170.0	180.1	182.3 ^[a]	181.4 ^[a]	179.0	5.98	86.6	168.8
49e	5.99	86.8	169.2	179.6	182.3	182.3	179.6	5.99	86.8	169.2
50a	6.00	86.7 ^[a]	170.1	180.0	182.4 ^[b]	182.4 ^[b]	178.8	5.99	86.5 ^[a]	168.7
49g	5.84	84.7	158.8	174.5	— ^[c]	— ^[c]	174.5	5.84	84.7	158.8
49f	5.80	85.8	167.6	175.2	183.1 ^[a]	180.8 ^[a]	179.5	6.01	85.6	160.8

[a]: Zuordnung nicht eindeutig; [b]: nur ein Signal beobachtet; [c]: keine Signale beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der H- und C-Atome an beiden 10-Positionen werden durch einen bzw. zwei Thienylsubstituenten in **49d** bzw. **49e** kaum beeinflusst. Im monosubstituierten **49d** erfährt C-2'' der substituierten Endgruppe *B* eine leichte Hochfeldverschiebung um ca. 1 ppm, während die vergleichbare Position in *A* erwartungsgemäß unbeeinflusst bleibt. Die zwei unterschiedlichen Sätze Vierring C-Atome (C-1, C-3 bzw. C-2, C-4) erfahren durch die Bissubstitution in **49e** bezogen auf die Stammverbindung **49a** eine Erhöhung der chemischen Verschiebung um ca. 1 ppm. Im monosubstituierten **49d** scheint sich dies stärker an der der substituierten Endgruppe abgewandten (d.h. weiter entfernten) Position C-2 auszuwirken. Die Tatsache, daß bei den symmetrischen Quadrainen **49a** und **49e** lediglich zwei Signale für die Vierring C-Atome beobachtet werden, unterstützt die angenommene punktsymmetrische Geometrie der Monomeren bzw. der Untereinheiten – entsprechend einer *trans*-Anordnung der Endgruppen zueinander.

Im verbrückten Dimeren **50a** stimmen die chemischen Verschiebungen recht genau mit denen des mono-thienylsubstituierten Monomeren **49d** überein. Das ist ein Indiz dafür, daß die Anknüpfung eines zweiten Quadrains über eine Thiopheneinheit zunächst keinen größeren Einfluß als die Substitution durch eine Thienylgruppe auf die elektronische Struktur des Chromophors im Grundzustand ausübt.

Die Signale sämtlicher hier betrachteten Atome sind in **49g** im Vergleich zu **49a** zu höheren Feldern verschoben. Dies kann auf die höhere BROOKER-Basizität der Benzothiazolendgruppe (d.h. den stärker elektronenschiebenden Charakter) zurückgeführt werden. Am deutlichsten ist dies an den Positionen C-2⁽ⁿ⁾ zu beobachten, deren chemische Verschiebungen um über 10 ppm geringer sind als in der Indoleninverbindung. Diese Differenz entspricht recht genau den Verhältnissen, die von GRAHN an Pentamethincyaninen mit Indolenin- ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C-2}} = 173.3$ ppm) bzw. Benzothiazolendgruppen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C-2}} = 158.8$ ppm) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ beobachtet wurden.^[124] Vergleichbares gilt für die Positionen C-10⁽ⁿ⁾, wobei die chemischen Verschiebungen der Quadraine bedeutend niedriger sind als die der o.a. Cyanine ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C-10}} = 103.3$ bzw. 100.0 ppm für Indolenin- bzw. Benzothiazolendgruppen). Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante in den elektronenreichen „geraden“ methinischen Positionen C-10⁽ⁿ⁾ von **49a** wurde mit 150.4 Hz bestimmt. Sie ist somit um ca. 5 Hz kleiner als die der analogen Positionen des Cyanins im gleichen Lösungsmittel.^[124] Der Wert für $^1J_{\text{C,H}}$ an C-10⁽ⁿ⁾ in **49g** ist mit 158.4 Hz deutlich höher als in **49a**.

Die Kombination der unterschiedlich basischen Endgruppen in **49f** hat interessante Auswirkungen. So erfahren die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der 2'- und 10'-Positionen der Indoleninendgruppe deutliche Abschirmungen während diejenigen der Benzothiazolendgruppe etwa um den gleichen Betrag entschirmt werden – jeweils relativ zu den Werten der symmetrischen Stammverbindungen. Die Signale der Atome C-10⁽ⁿ⁾ fallen in **49f** nahezu zusammen ($\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.2$ ppm). Im ^1H -gekoppelten Spektrum wird lediglich ein Signal beobachtet, das aufgrund der gemessenen Kopplungskonstante ($^1J_{\text{C,H}} = 159.2$ Hz) und der Signalhöhe und -form¹⁷ C-10ⁿ zugeordnet wird. Bei den Vierring C-Atomen fällt die starke Abschirmung des der schwächer basischen Indoleninendgruppe zugewandten Atoms C-2 auf (vgl. die Beobachtung an **49d**).

Die Charakterisierung der Oligomeren kann aufgrund der im Vergleich zu „echten“ Polymeren niedrigen molekularen Massen analog zu derjenigen der Monomeren vorgenommen werden. Obwohl durch den gezielten sukzessiven Aufbau eine Bestimmung des Polymerisationsgrades nicht erforderlich ist, wäre dies anhand der ^1H NMR-Spektren durchaus möglich. Da jedes Oligomer aus „n“ Untereinheiten jeweils „2n“ H-Atome in den Positionen 7⁽ⁿ⁾ und 10⁽ⁿ⁾, aber nur „2“ in den terminalen 5'-Positionen besitzt, ist lediglich ein Vergleich der

¹⁷ Es wird in sämtlichen ^1H und ^{13}C NMR-Spektren beobachtet (und durch 2D-Experimente belegt), daß die Signale der Benzothiazolverbindungen „höher“ und „schärfer“ sind als die der Indoleninderivate.

Integrale der entsprechenden Signale erforderlich. Dies wird, wie Abb. 28 zeigt, durch die gute Separation der Signale erleichtert.

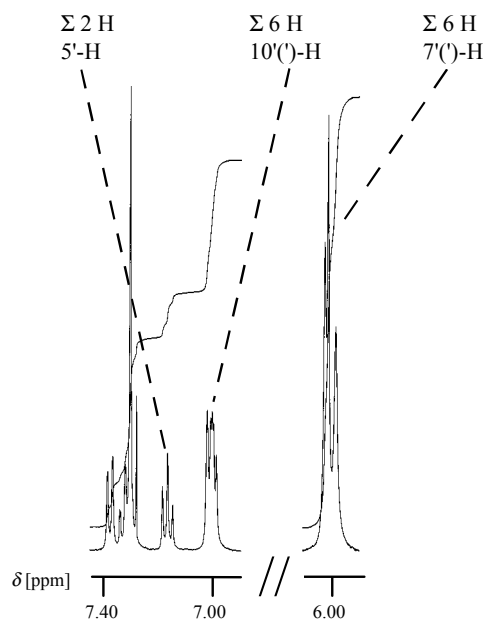
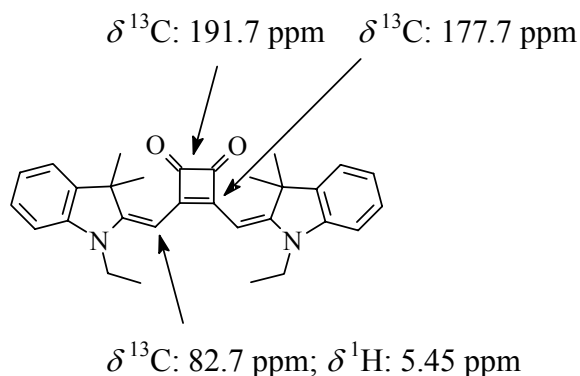


Abb. 28: Ausschnitte aus dem ^1H NMR-Spektrum des Trimeren **51** (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K).

4.2.1.2 Nachweis der regioselektiven 2,4-Disubstitution der zentralen Vierringe

Die Strukturaufklärung der verbrückten Oligoquadraine muß zusätzlich den Nachweis erbringen, daß es sich bei allen Untereinheiten wirklich um „Quadraine“ mit einer 2,4-disubstituierten zentralen C_4O_2 -Einheit handelt und nicht um die konstitutionsisomeren 3,4-disubstituierten Cyclobutendione. Ein gewisser Anteil dieser Isomeren wurde von HAVINGA *et al.* und LYNCH *et al.* in den von ihnen synthetisierten Polyquadrainen beobachtet.^[64,65]

Die chemische Einheitlichkeit der Oligomeren ist durch die sorgfältige Chromatographie sichergestellt. Somit entspräche das Vorliegen jeweils einer solchen isomeren Untereinheit innerhalb eines der Oligomeren einem Isomerenanteil zwischen 20 % (beim Pentameren) und 50 % (beim Dimeren). Dies sollte anhand einiger deutlich unterschiedlicher spektroskopischer Eigenschaften leicht nachzuweisen sein. Als Referenz dient das zu **49a** konstitutionsisomere Cyclobutendion **54**, für das ausgewählte bzw. signifikante spektroskopische Daten^[74] in Schema 42 zusammengefaßt sind.



$$\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3): \quad 498 \text{ nm}$$

$$\tilde{\nu} (\text{C=O}): \quad 1745 \text{ cm}^{-1}$$

54

Schema 42: Ausgewählte NMR- (400 MHz, CDCl_3), UV/Vis- und IR-spektroskopische Daten des zu **49a** konstitutionsisomeren Cyclobuten-1,2-dions **54** bei 298 K.

Diese Daten werden mit denen der verbrückten Oligoquadraine (s. Kap. 6.3.5) verglichen. Die ^1H NMR chemischen Verschiebungen der methinischen Protonen liegen bei den Oligoquadrairen im Bereich von 5.98–6.02 ppm, die der entsprechenden C-Atome zwischen 86.5 und 87.2 ppm – somit bei deutlich tieferem Feld. Die Signale der Vierring C-Atome der Oligoquadraire werden im Bereich 178.7–182.4 ppm beobachtet.

Bei der Beurteilung dieser Signale muß allerdings einerseits berücksichtigt werden, daß die Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen z.T. recht gering sind, zum anderen, daß Carbonylkohlenstoffatome in manchen Fällen nur sehr schwache Signale liefern und somit leicht „übersehen“ werden könnten.

Deutlicher ist hingegen, daß die UV/Vis-Absorptionsspektren der Quadraire lediglich langwellige, quadrairetypischen Banden mit $\lambda_{\text{max}} > 635 \text{ nm}$ aufweisen und in dem für die Isomere in Frage kommenden Bereich um 500 nm praktisch transparent sind (s. Abb. 34, S. 138).

Das aussagekräftigste Kriterium stellt jedoch das Fehlen der intensiven C=O-Schwingungen der Cyclobutendion-Einheit im IR-Spektrum dar. An deren Stelle treten Schwingungen im Bereich $1599\text{--}1601 \text{ cm}^{-1}$, die auf die konjugierte C=C-Doppelbindung innerhalb der C_4O_2 -Einheit zurückgeführt werden.^[125]

Zusammengefaßt belegt die Abwesenheit der für die Cyclobutendione typischen Signale den einheitlichen Quadraincharakter der Untereinheiten innerhalb der Oligomeren.

4.2.1.3 Massenspektrometrie

Der Massenspektrometrie kommt bei der Charakterisierung der verbrückten Oligomeren zur experimentellen Bestimmung der Molmasse besondere Bedeutung zu. Während für die Monomeren problemlos die Elektronenstoß-Ionisation (EI) angewandt werden kann, muß für die (aufgrund der hohen Molmasse schwer verdampfenden) Dimeren und das Trimere auf die Fast-Atom-Bombardement-Methode (FAB) bzw. für das Tetramere und Pentamere auf matrixunterstützte Laserdesorption und Flugzeitdetektion (MALDI-TOF) ausgewichen werden.

Die Monomeren weisen in den EI-MS-Spektren als Basispeak erwartungsgemäß das Molekülradikalkation $[M]^{\bullet+}$ auf. Die Basispeaks der MALDI-TOF-MS-Spektren im positiven Modus der höheren Oligomeren (Trimer–Pentamer) werden den protonierten Spezies $[M+H]^+$ zugewiesen. Zusätzlich werden Natrium-Addukte $[M+Na]^+$ mit Intensitäten von 17 bzw. 42 % beobachtet. Die genannten Ergebnisse stehen durchweg in Einklang mit den durch die anderen Methoden belegten Strukturen der Verbindungen.

Die FAB-MS-Spektren entsprechen hingegen nicht der Erwartung (s. Tabelle 30).

Tabelle 30: Theoretische und experimentelle (FAB) MS-Daten des monomeren Quadrains **49a**, der verbrückten Dimeren **50a–c** und des Trimeren **51**.

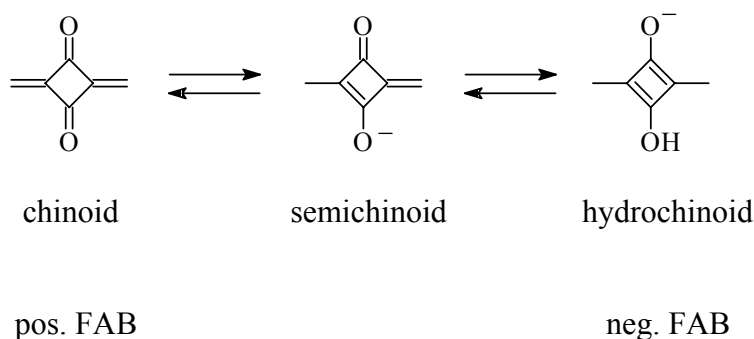
	theor. $[M]^+$ / m/z	FAB pos.		FAB neg.	
		exp.	Interpretation	exp.	Interpretation
		Basis- peak		Basis- peak	
		/ m/z		/ m/z	
49a C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	452.3 ^[a]	452 ^[b]	$[M]^{\bullet+}$	452 ^[b]	$[M]^{\bullet-}$
50a C ₆₄ H ₆₄ N ₄ O ₄ S	984.5	983.7	$[M-H]^+$	985.8	$[M+H]^-$
50c C ₇₆ H ₈₆ ⁸¹ Br ⁷⁹ BrN ₄ O ₄ S	1310.5	1309.6 ^[b]	$[M(^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br})-H]^+$	1310.5 ^[b]	$[M(^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br})+H]^-$
50b C ₇₆ H ₈₇ ⁸¹ BrN ₄ O ₄ S	1232.6	1231.6	$[M(^{81}\text{Br})-H]^+$	1232.6	$[M(^{81}\text{Br})+H]^-$
51 C ₁₀₆ H ₁₁₂ N ₆ O ₆ S ₂	1628.8	— ^[c]	—	1628.5	$[M+H]^-$

[a]: berechnet als auf eine Nachkommastelle gerundete Präzisionsmasse; [b]: nicht genauer bestimmt; [c]: kein Signal beobachtet.

So werden für das Monomere im positiven bzw. negativen Modus nicht die Signale der durch Protonierung bzw. Deprotonierung erhaltenen Spezies $[M+H]^+$ bzw. $[M-H]^-$ beobachtet, sondern diejenigen für die entsprechenden Molekülradikalkationen bzw. -anionen. Die Spektren

der Oligomeren zeigen noch überraschendere Signale. Diese sind im positiven Modus gegenüber dem für ein theoretisches $[M]^+$ berechneten m/z -Wert um eine Masseneinheit erniedrigt. Im negativen Modus sind sie dagegen um eine erhöht. Diese Beobachtungen schließen ein „gewöhnliches“ Verhalten der Moleküle unter positiven bzw. negativen FAB-Bedingungen aus.

Als Ursache hierfür werden nach SCHIEBEL in Anlehnung an frühere Beobachtungen Reaktionen des Analyten mit dem Matrixmaterial in der kondensierten Phase – induziert durch die FAB-Bedingungen – angenommen.^[126] Eine Erklärung nach SCHIEBEL und GRAHN legt hierfür Redoxreaktionen der Quadrain-Untereinheiten zugrunde. Die zentrale C_4O_2 -Einheit wird dabei gemäß Schema 43 als Chinon-Analogon behandelt.^[127]

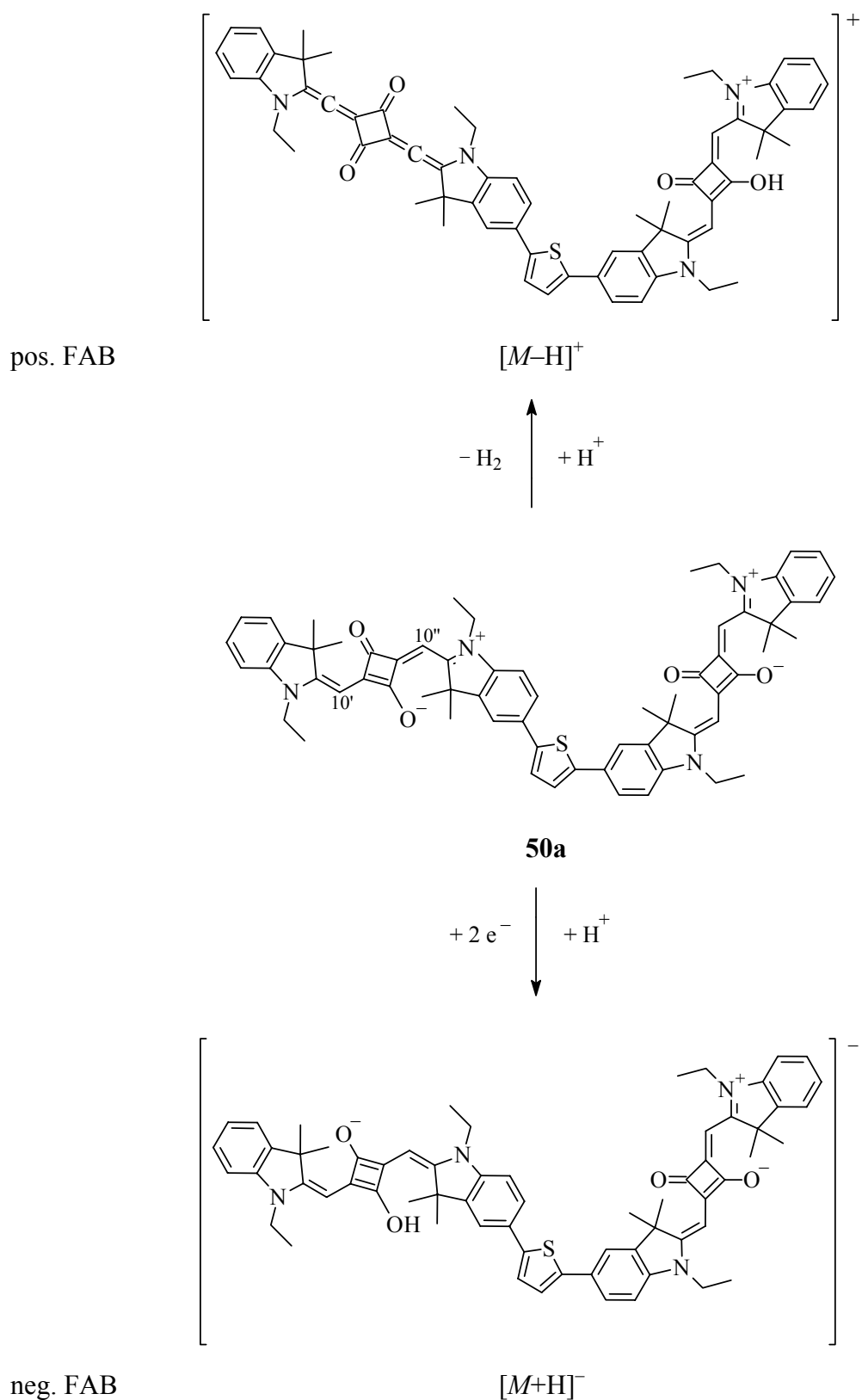


Schema 43: Chinon-Analogie des zentralen Vierrings der Quadraine.

Demnach kann für die Dimeren und das Trimere folgender Plausibilitätsmechanismus angenommen werden (s. Schema 44, S. 130): Im positiven FAB-Modus erfährt die rechte¹⁸ Untereinheit des Dimeren **50a** eine Protonierung am formal negativ geladenen O-Atom des zentralen Vierrings in der semichinoiden Form und übernimmt eine positive Ladung. In der linken Untereinheit erfolgt der Austritt von $10''\text{-H}$ als H^+ (womit das formal positiv geladene N-Atom Neutralität erfährt und diese Untereinheit insgesamt negativ geladen wird). Der Verlust von $10'\text{-H}$ als H^- führt abschließend zur Ausbildung der abgebildeten neutralen Di- allen- bzw. Diketonstruktur.

Unter negativen Bedingungen bleibt die rechte Untereinheit unverändert. Die linke wird durch zwei Elektronen reduziert, womit die formale positive Ladung des N-Atoms ausgeglichen wird und beide O-Atome des Vierrings negative Ladungen tragen. Durch Protonierung eines der beiden wird die Gesamtladung auf „-1“ reduziert.

¹⁸ Die Bezeichnungen „rechter“ und „linker“ Chromophor beziehen sich lediglich auf die Anordnung in Schema 44.



Schema 44: Plausibler Mechanismus FAB-induzierter Reaktionen des verbrückten dimeren Quadrains **50a** in kondensierter Phase im positiven und negativen Modus.

Die erforderliche Funktion der verwendeten Matrix (3-Nitrobenzylalkohol) sowohl als Protonen- als auch Elektronenquelle wird durch die Beobachtung des entsprechenden Molekülradikalanions im FAB-MS-Spektrum des reinen Matrixmaterials im negativen Modus belegt. Eine genaue Untersuchung der experimentellen Isotopenmuster, die nicht den theoretischen entsprechen, weist darauf hin, daß ebenfalls – wenn auch nur in geringer Menge – die erwarteten protonierten bzw. deprotonierten Molekulationen $[M+H]^+$ bzw. $[M-H]^-$ entstehen.

Der vorgestellte Mechanismus erklärt zwar schlüssig die unerwarteten Signale der Dimeren und des Trimeren, die Frage, warum das Monomere jedoch ein „normales“ Ionisierungsverhalten zeigt, bleibt unbeantwortet.

4.2.1.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Literatur (einschließlich der Cambridge Crystallographic Database (CCD)) enthält zahlreiche Röntgenstrukturanalysen von Quadrainen mit den verschiedensten Endgruppen. Auch eine dem monomeren Quadrain **49a** entsprechende Struktur ist bereits im Jahr 1986 von KOBAYASHI *et al.* bestimmt worden (es handelt sich hierbei um die *N*-Methyl-substituierte Verbindung; CCD Referenz: DONXEJ).^[128] Interessanterweise existieren für die analoge Verbindung mit Benzothiazolendgruppen keine derartig verlässlichen Strukturdaten.

4.2.1.4.1 Struktur des monomeren Quadrains **49g**

Das Quadrain **49g** liegt wie DONXEJ (s.o.) in Bezug auf die Endgruppen in der punktsymmetrischen *trans*-Konformation vor (s. Abb. 29).

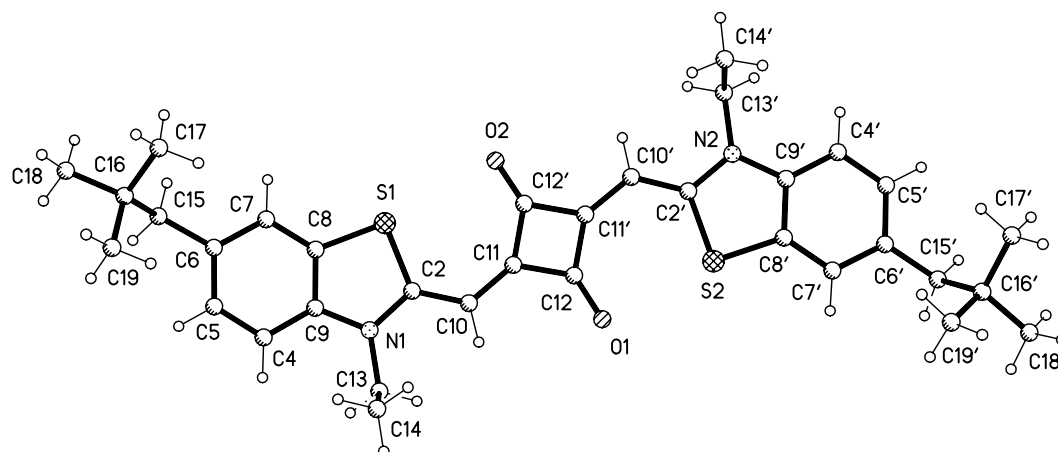
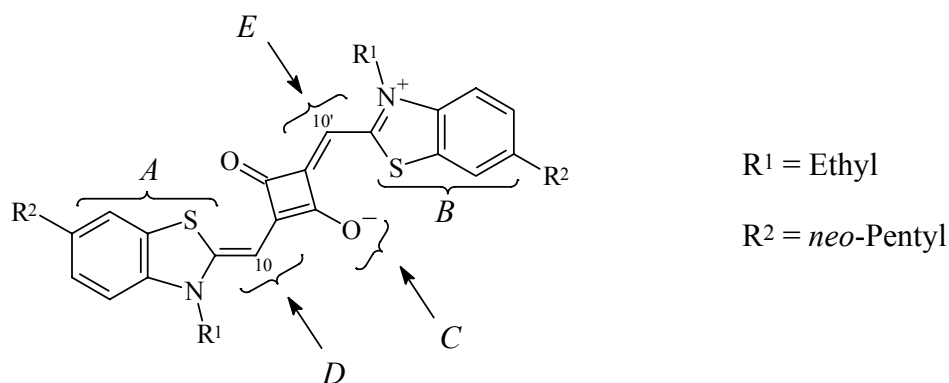


Abb. 29: Struktur von **49g** im Kristall.

Eine Übersicht zu den nachfolgend diskutierten Strukturmerkmalen und den entsprechenden Daten bieten Abb. 30 und Tabelle 31.



- | | |
|----|--|
| A, | Interplanarwinkel der Ebene der jeweiligen Endgruppe zur Ebene des zentralen Vierrings und zu derjenigen der anderen Endgruppe, |
| B | mittlere Abweichung der Endgruppen-Atome (ohne Alkylgruppen) von der Planarität, Abweichung von C-10 (A) und C-10' (B) von der Ebene der benachbarten Endgruppe, |
| C | Bereich der Bindungslängen und -winkel des zentralen Vierrings, mittlere Abweichung der Vierring-Atome sowie der genannten Atome von der Ebene des Vierrings, |
| D, | Bindungslängen C-2 ⁽ⁱ⁾ -C-10 ⁽ⁱ⁾ , C-10 ⁽ⁱ⁾ -C-11 ⁽ⁱ⁾ und Bindungswinkel C-2 ⁽ⁱ⁾ -C-10 ⁽ⁱ⁾ - |
| E | C-11 ⁽ⁱ⁾ . |

Abb. 30: Erläuterungen zu den Strukturelementen des Quadrains **49g**.

Tabelle 31: Daten ausgewählter Strukturelemente des Quadrains **49g** (vgl. Abb. 30).

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
6.9 °	7.7 °	146.1 – 146.8 pm	138.3 pm	138.1 pm
1.8 °	1.8 °	89.7 – 90.1 °	138.7 pm	139.8 pm
			127.2 °	126.6 °
2.1 pm	2.3 pm	1.9 pm		
		O-1: 13.2 pm		
		O-2: 9.1 pm		
C-10: 13.2 pm		C-10: 1.1 pm		
	C-10': 11.0 pm	C-10': 5.6 pm		

Die Benzothiazol-Endgruppen sind nahezu planar und nur sehr geringfügig gegenüber dem zentralen Vierring bzw. relativ zueinander verdreht (*A*, *B*). Die Atome des Vierrings weichen ebenfalls kaum von der Planarität ab und bilden ein nahezu perfektes Quadrat (*C*). Die O-Atome weisen gleichsinnig um die gegebenen Werte aus der Vierringebeine heraus, ebenso die Methinkohlenstoffatome C-10 und C-10', allerdings beide bezogen auf die O-Atome in entgegengesetzte Richtungen. Die Abweichungen der genannten C-Atome zur Vierringebeine sind wesentlich geringer als die zu den Endgruppen (s. *A*, *B*). Die Bindungslängen innerhalb der „Polymethinketten“¹⁹ zwischen den Endgruppen und dem Vierring sind sehr ausgeglichen, was die Cyaninartigkeit des Chromophors unterstreicht.

Zusammengenommen ist die Struktur von **49g** deutlich regelmäßiger als die von DONXEJ. So wurden dort Verdrehungen der Endgruppen gegenüber dem zentralen Vierring (vgl. *A* und *B*) von 24.6 bzw. 20.4 ° und Bindungslängen innerhalb der Polymethinkette (vgl. *D* und *E*) im Bereich 137.2–140.4 pm gefunden. Ebenfalls größer ist dort der Winkel an C-10 bzw. C-10' (133.1 °), was auf eine Abstoßung zwischen den geminalen Methylgruppen und den O-Atomen zurückgeführt werden kann.

Von der Seite aus betrachtet formt die Struktur von **49g** unter Nichtbeachtung der Alkylsubstituenten ein stark abgeflachtes „S“ (s. Abb. 31).

¹⁹ Es handelt sich lediglich um jeweils eine Methingruppe.

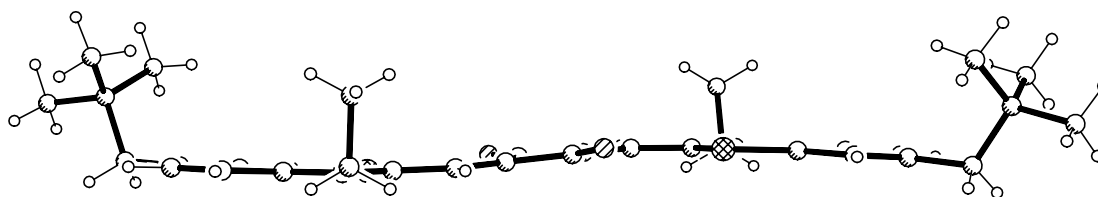


Abb. 31: Seitenansicht von **49g** im Kristall.

Die Packung der Moleküle ist bemerkenswert. Durch die Ausrichtung der Ethyl- und vor allem der *neo*-Pentylsubstituenten (s. Abb. 32) wird eine ungestörte Annäherung zweier Moleküle lediglich von der den Substituenten abgewandten Seite ermöglicht. Es kommt daher zur Bildung von antiparallel ausgerichteten Paaren, wobei die Paare jeweils nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet sind.

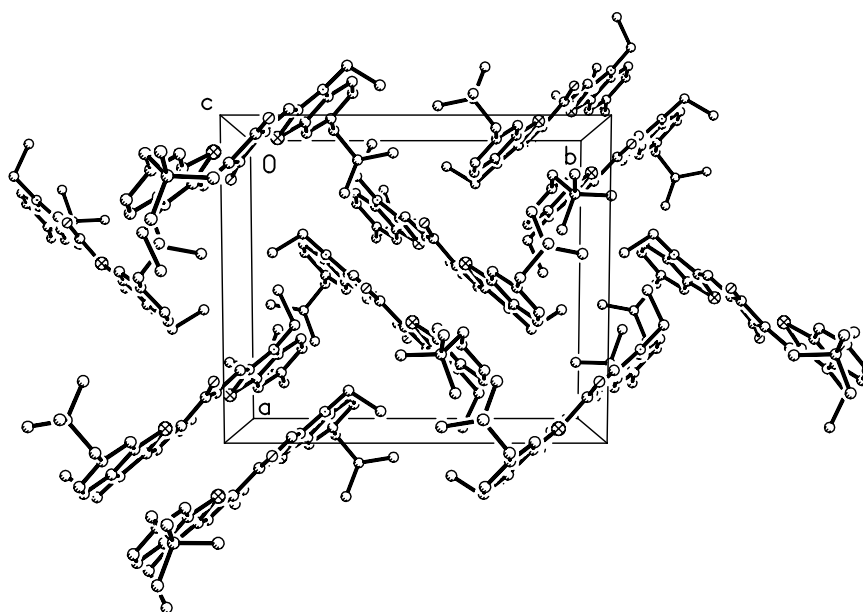


Abb. 32: Packungsbild von **49g**.

Definiert man die Molekülebenen jeweils unter Ausschluß der Alkylgruppen, so beträgt der genaue Winkel zwischen solchen Paaren 89.4° . Die intermolekularen Abstände zwischen „übereinanderliegenden“ Atomen liegen zwischen 375.5 pm für $C-7 \cdots C-7^i$ und 399.1 pm für $C-12 \cdots C-12^i$ und entsprechen somit etwa den Abständen, die in Bisanilinoquadrainen beobachtet werden (ca. 350 pm).^[129] Aufgrund der stark aus der Vierringebene gedrückten O-Atome (s. Tabelle 31, S. 133, C) sind die intermolekularen Abstände der Atome $O-1 \cdots O-2^i$

mit 414.7 pm erheblich größer. Die hier gefundene Packung kann nicht mit den bisher für Quadraine gefundenen Typen von Wechselwirkungen erklärt werden. Beschrieben sind in der Literatur Donor-Akzeptor-Kontakte zwischen einer Endgruppe des einen und der C₄O₂-Einheit eines anderen Moleküls^[130,131,132] oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den polarisierten C-O-Einheiten des Vierrings benachbarter Moleküle in Kristallen^[129,133] und LANGMUIR-BLODGETT-Filmen.^[134] Die Anordnung der Moleküle von **49g** beruht wahrscheinlich auf „ π -stacking“. Obwohl die Moleküle eines Paares nicht exakt übereinander liegen, ist bei dem gefundenen mittleren intermolekularen Abstand von 386 pm eine ausreichende Überlappung gewährleistet (der Winkel zwischen der oben definierten Molekülebene und einer gedachten Linie zwischen C-11 und C-11ⁱ beträgt 76 °).

4.2.1.4.2 Struktur der dimeren Endgruppenvorstufe 37

Aus der Gruppe der thienylverbrückten di- und oligomeren Quadraine konnten keine für Röntgenstrukturanalysen verwendbaren Kristalle erhalten werden. Auch die Struktur der Vorstufe **37** (s. Abb. 33; das Packungsbild befindet sich im Anhang, Abb. 39, S. 251) läßt nur bedingt Rückschlüsse auf dieses Strukturelement innerhalb der Oligomere zu.

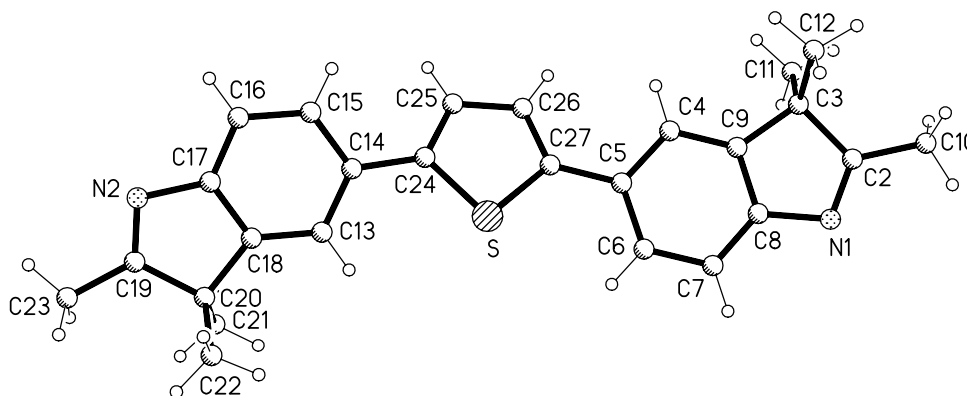


Abb. 33: Struktur von **37** im Kristall.

Die freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen den Indolenin-Einheiten und der Thienylgruppe läßt auch jeden anderen als die beobachteten Interplanarwinkel von 21.5 bzw. 38.8 ° zu. Die hier nachgewiesene *anti*-Konformation der Indolenineinheiten wurde jedoch auf die in dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln der Oligoquadraine übertragen.

4.2.2 Linear optische Eigenschaften

Untersucht werden die Auswirkungen der Substitution bzw. Oligomerisierung auf die Lage und Intensität der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima bezogen auf die unsubstituierte monomere Stammverbindung **49a**.

4.2.2.1 Lineare UV/Vis-Absorption und -Fluoreszenz der monomeren Quadraine

Die Absorptionsbanden aller monomeren Quadraine zeichnen sich durch intensive 0–0-Übergänge im Bereich 635–672 nm in CHCl_3 mit hypsochromen vibronischen Seitenbanden bzw. Schultern aus (für eine Abbildung des Absorptionsspektrums des unsubstituierten Monomeren **49a** s. Abb. 34, S. 138).

Die Verbindungen zeigen in den beiden verwendeten Lösungsmitteln (CHCl_3 , MeOH) generell leicht negative Solvatochromie und mit Ausnahme von **49g** Hypochromie (s. Tabelle 32 und Tabelle 33).

Tabelle 32: Wellenlängen ($\lambda_{\text{max(abs)}}$), Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{max(abs)}}$) und „BROOKER-Deviations“ (D) der Absorptionsmaxima in CHCl_3 und MeOH, Fluoreszenzwellenlängen ($\lambda_{\text{max(fl)}}$) und -quantenausbeuten ($\eta_{\text{(fl)}}$) in nicht-entgastem CHCl_3 (Standard: Rhodamin 700) der monomeren Quadraine **49a–g** bei 298 K.

	CHCl_3					MeOH		
	$\lambda_{\text{max(abs)}}$	D	$\epsilon_{\text{max(abs)}}$	$\lambda_{\text{max(fl)}}$	$\eta_{\text{(fl)}}$	$\lambda_{\text{max(abs)}}$	D	$\epsilon_{\text{max(abs)}}$
49	/ nm	/ nm	/ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	/ nm	[%]	/ nm	/ nm	/ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
a	635	—	295 000	645	44	626	—	272 000
b	640	0.5	314 000	— ^[a]	— ^[a]	634	2.0	304 000
c	644	—	334 000	— ^[a]	— ^[a]	638	—	302 000
d	652	0.0	294 000	664	56	644	–1.0	266 000
e	669	—	293 000	683	67	664	—	251 000
f	649	–4.5	271 000	662	65	636	–5.0	249 000
g	672	—	259 000	— ^[a]	— ^[a]	656	—	276 000

[a]: nicht gemessen.

Erwartungsgemäß ist die Hypsochromie des nach BROOKER unsymmetrischen, zwei Endgruppen unterschiedlicher Basizität tragenden Quadrains **49f** größer als die aller symmetrischen und unsymmetrisch substituierten Quadraine mit Indoleninendgruppen. Die im Vergleich zu **49a** gefundene ausgesprochen starke Solvatochromie des symmetrischen **49g** steht in Einklang mit anderen Arbeiten.^[59]

Die „BROOKER-Deviations“ aller unsymmetrischen Verbindungen steigen mit der Polarität des Lösungsmittels und sind erwartungsgemäß für **49f** bedeutend höher als für **49b** und **49d**.

Jede Substitution der Indoleninendgruppen führt zu einer Bathochromie der Absorptionsmaxima, wobei die Verschiebungen im Zuge der „formalen“ Erst- und Zweitsubstitution (**49a**→**49b**→**49c** bzw. **49a**→**49d**→**49e**) nahezu gleich groß sind. Die mit der Einführung einer bzw. zweier Thienylgruppen einhergehende Rotverschiebung ist dabei etwa dreimal so groß wie diejenige der entsprechenden Bromsubstitutionen.

Tabelle 33: Solvatochromie der Absorptionsmaxima ($\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{MeOH}$; $\Delta \tilde{\nu}_{(\text{solv})}$), substituenten- bzw. endgruppenbedingte Verschiebungen der Absorptionsmaxima relativ zu **49a** ($\Delta \tilde{\nu}_{(\text{subs})}$) und STOKESSche Verschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}_{(\text{fl-abs})}$) bei 298 K.

49	$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{solv})}$ / cm^{-1}	$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{subs, CHCl}_3)}$ / cm^{-1}	$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{subs, MeOH})}$ / cm^{-1}	$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{fl-abs, CHCl}_3)}$ / cm^{-1}
a	180	—	—	–240
b	150	–120	–150	— ^[a]
c	150	–220	–250	— ^[a]
d	190	–410	–400	–280
e	140	–820	–860	–280
f	340	–360	–200	–280
g	360	–860	–680	— ^[a]

[a]: nicht gemessen.

Durch die Verwendung einer bzw. zweier thienylsubstituierter Indoleninendgruppen werden zwar annähernd die Absorptionswellenlängen von **49f** bzw. **49g** erreicht, jedoch ist der Rückschluß, daß die Substitution die Basizität der Indoleninendgruppe auf das Niveau einer Benzothiazolendgruppe erhöht, nicht zulässig. Dies wird durch die (relativ zur Stammverbindung) nahezu unveränderten chemischen Verschiebungen der Atome C-2 und C-10 in den substituierten Endgruppen von **49d** und **49e** deutlich (s. Tabelle 29, S. 124).

Die Fluoreszenzspektren aller untersuchten Verbindungen sind symmetrisch zu den Absorptionsspektren und zeigen vergleichbare STOKESSche Verschiebungen. Die Thienylsubstituenten scheinen jedoch die Fluoreszenzquantenausbeuten²⁰ relativ zu der der Stammverbindung zu erhöhen.

4.2.2.2 Lineare UV/Vis-Absorption und -Fluoreszenz der oligomeren Quadraine

Die Absorptionsspektren der thienylverbrückten oligomeren Quadraine unterscheiden sich deutlich von denen der Monomeren (s. Abb. 34):

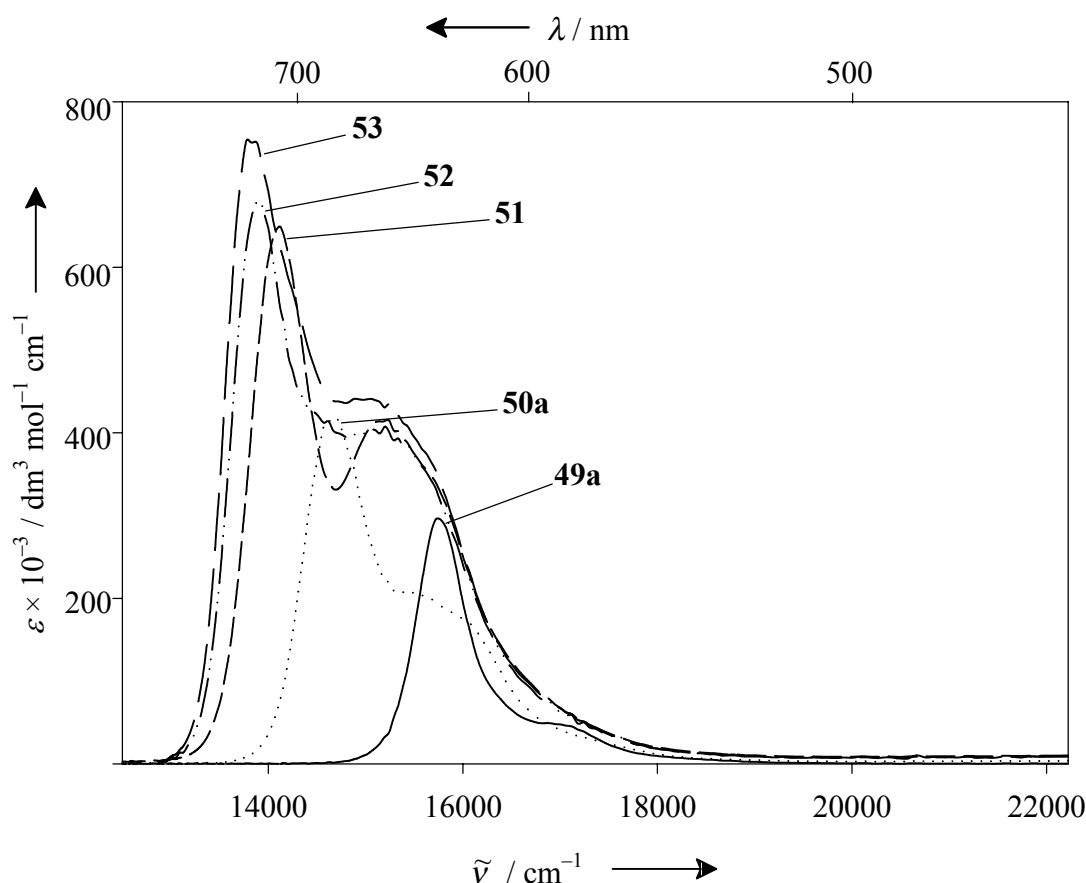


Abb. 34: Absorptionsspektren der homologen Reihe der verbrückten Oligoquadraine **50a**, **51–53** und des Monomeren **49a** in CHCl_3 bei 298 K.

Die langwellige Flanke behält zwar ihre cyanintypische Steilheit, an die Stelle der vibronischen Schulter tritt jedoch eine breite Bande. Die Maxima werden mit zunehmendem Oligo-

²⁰ vgl. die Anmerkungen in Kap. 4.1.2.5, S. 95.

merisationsgrad rotverschoben und die Absorptionsbande eines jeden Oligomeren scheint die des nächst niederen Homologen miteinzuschließen.

Die Solvatochromie ist wie bei den Monomeren leicht negativ (s. Tabelle 34). Zusätzlich zur Hypochromie des Maximums der Dimeren werden leichte Veränderungen der Bandenform beobachtet (eine allgemeine Aussage läßt sich jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit des Trimeren und Pentameren in Methanol nicht ableiten).

Die Bromsubstituenten bewirken relativ zum unsubstituierten Dimeren **50a** Rotverschiebungen der Absorptionsmaxima der substituierten Dimeren **50b** und **50c** von 110 cm^{-1} bzw. 190 cm^{-1} , die mit den bei den Monomeren beobachteten Effekten vergleichbar sind (s. Tabelle 33, S. 137).

Tabelle 34: Wellenlängen ($\lambda_{\text{max(abs)}}$) und Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{max(abs)}}$) der Absorptionsmaxima in CHCl_3 und MeOH, Fluoreszenzwellenlängen ($\lambda_{\text{max(fl)}}$) und -quantenausbeuten ($\eta_{\text{(fl)}}$) in nicht-entgastem CHCl_3 (Standard: Rhodamin 700) der oligomeren Quadraine **50a–53** bei 298 K.

	CHCl_3					MeOH	
	$\lambda_{\text{max(abs)}}$	$\epsilon_{\text{max(abs)}}$	$\lambda_{\text{max(fl)}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{(fl-abs)}}$	$\eta_{\text{(fl)}}$	$\lambda_{\text{max(abs)}}$	$\epsilon_{\text{max(abs)}}$
	/ nm	/ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	/ nm	/ cm^{-1}	[%]	/ nm	/ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
50a	681	418 000	701	−420	42	678	351 000
50b	686	428 000	—[a]	—[a]	—[a]	682	412 000
50c	690	451 000	—[a]	—[a]	—[a]	686	431 000
51	708	649 000	731	−440	59	—[b]	—[b]
52	720	680 000	739	−360	63	720	403 000
53	725	752 000	739	−260	64	—[b]	—[b]

[a]: nicht gemessen; [b]: schlechte Löslichkeit.

Interessanterweise weisen die Fluoreszenzspektren der verbrückten Oligomeren den gleichen Habitus auf wie das des Monomeren (schmale Bande, symmetrisch zur langwelligen Flanke des Absorptionsspektrums; s. Abb. 35). Die STOKESSchen Verschiebungen sind für das Tetramer **52** und Pentamer **53** kleiner als für die niedrigeren Oligomere. Eine signifikante Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute²¹ mit zunehmenden Oligomerisationsgrad kann ab dem Trimeren **51** nicht mehr festgestellt werden.

²¹ vgl. die Anmerkungen in Kap. 4.1.2.5, S. 95.

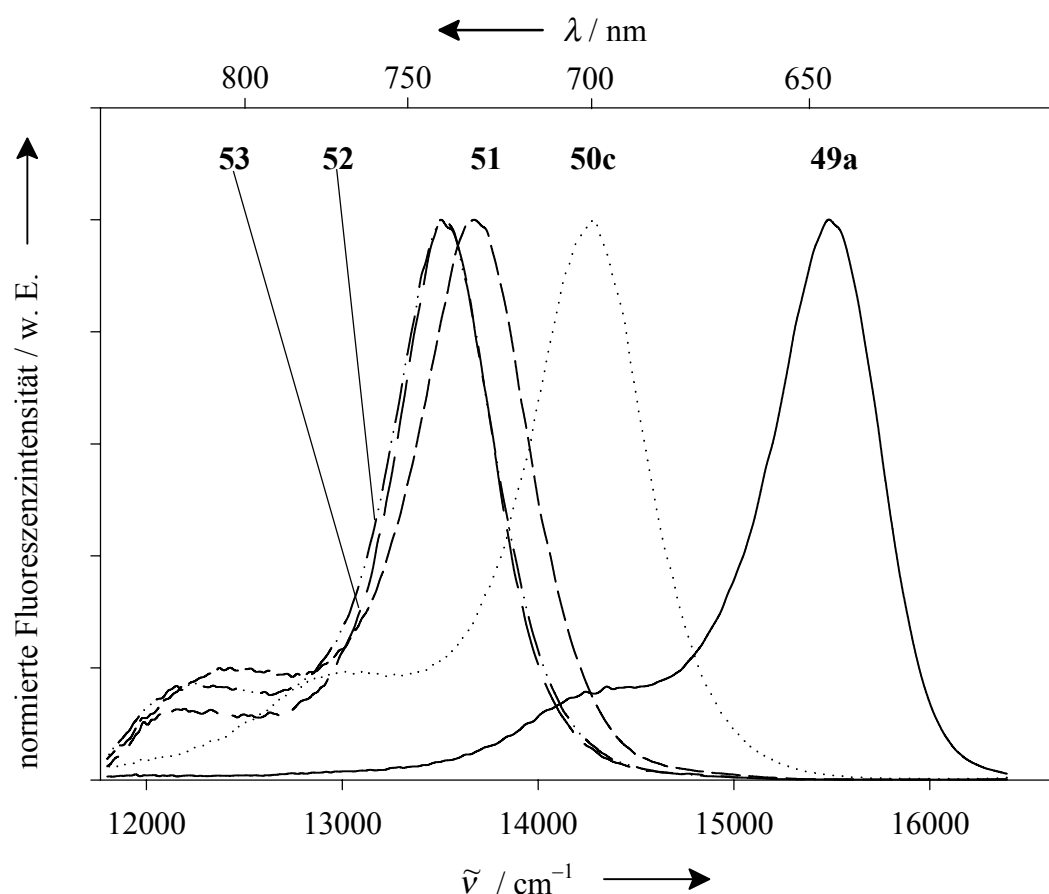


Abb. 35: Normierte Fluoreszenzspektren der homologen Reihe der verbrückten Oligoquadraine **50a**, **51–53** und des Monomeren **49a** in nicht-entgastem CHCl_3 bei 298 K.

Die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den verbrückten Untereinheiten ist in Anbetracht der erheblich unterschiedlichen Absorptionsspektren von Oligomeren und Monomeren unbestreitbar. Die Frage nach ihrer Natur ist von besonderem Interesse. Das Modell der exzitonischen Kopplung (vgl. Kap. 1.2.2.1) bietet nach LAMBERT eine schlüssige Erklärung.^[135] Die zunehmende Rotverschiebung der Absorptionsmaxima sowie die schmalbandige Emission wird hierin als Folge einer Anregung in bzw. Fluoreszenz aus dem energetisch niedrigsten exzitonischen Zustand gedeutet. Bei einer quasi-linearen Anordnung der Untereinheiten sollte das Übergangsmoment zwischen dem elektronischen Grundzustand und diesem exzitonischen Zustand am größten sein. Die Entstehung der breiten hypsochromen Bande kann dann durch Anregungen in die Vielzahl von Schwingungszuständen der höherliegenden exzitonischen Zustände gedeutet werden.

Zur Überprüfung des Modells werden die relativen Übergangsenergien für Absorption und Fluoreszenz der Oligomeren bezogen auf diejenigen des Monomeren gemäß Gl. (24) be-

rechnet und gegen die relativen Eigenwerte des niedrigsten exzitonischen Zustandes aufgetragen (s. Abb. 36, S. 142).

$$\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Monomer}} - \tilde{\nu}_{\text{Oligomer}} \quad (24)$$

Für beide optischen Prozesse werden auf diese Weise Ursprungsgeraden erhalten, d.h. die Regressionsgeraden verlaufen durch den Ursprung, der durch das Monomer definiert ist. Dies verdeutlicht die Gültigkeit des verwendeten Modells. Zusätzlich wird eine sehr gute Übereinstimmung der Werte für die Kopplungsenergie $V = 1130 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (aus den Absorptionsenergien) bzw. $V = 1180 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ (aus den Fluoreszenzenenergien) erhalten.

Mit dem so erhaltenen Wert für V läßt sich die Absorptionswellenlänge eines hypothetischen Polymers der hier betrachteten Art (mit der niedrigsten Eigenwertlösung von $-2V$) auf ca. 740 nm vorhersagen. Der experimentelle Wert des Pentameren unterscheidet sich hiervon lediglich um ca. 280 cm^{-1} .

Tabelle 35: Relative Eigenwertlösungen der niedrigsten exzitonischen Zustände sowie relative Übergangsenergien gem. Gl. (24) für Absorption und Fluoreszenz der Oligomere **49a**, **51–53** ($\Delta \tilde{\nu}_{(\text{abs})}$, $\Delta \tilde{\nu}_{(\text{fl})}$) in nicht-entgastem CHCl_3 bei 298 K.

			49a	50a	51	52	53
niedrigste	Eigen-	$-V$	0	1	$\sqrt{2}$	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	$\sqrt{3}$
wertlösung							
$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{abs})}$		cm^{-1}	—	1064	1624	1859	1955
$\Delta \tilde{\nu}_{(\text{fl})}$		cm^{-1}	—	1239	1824	1972	1972

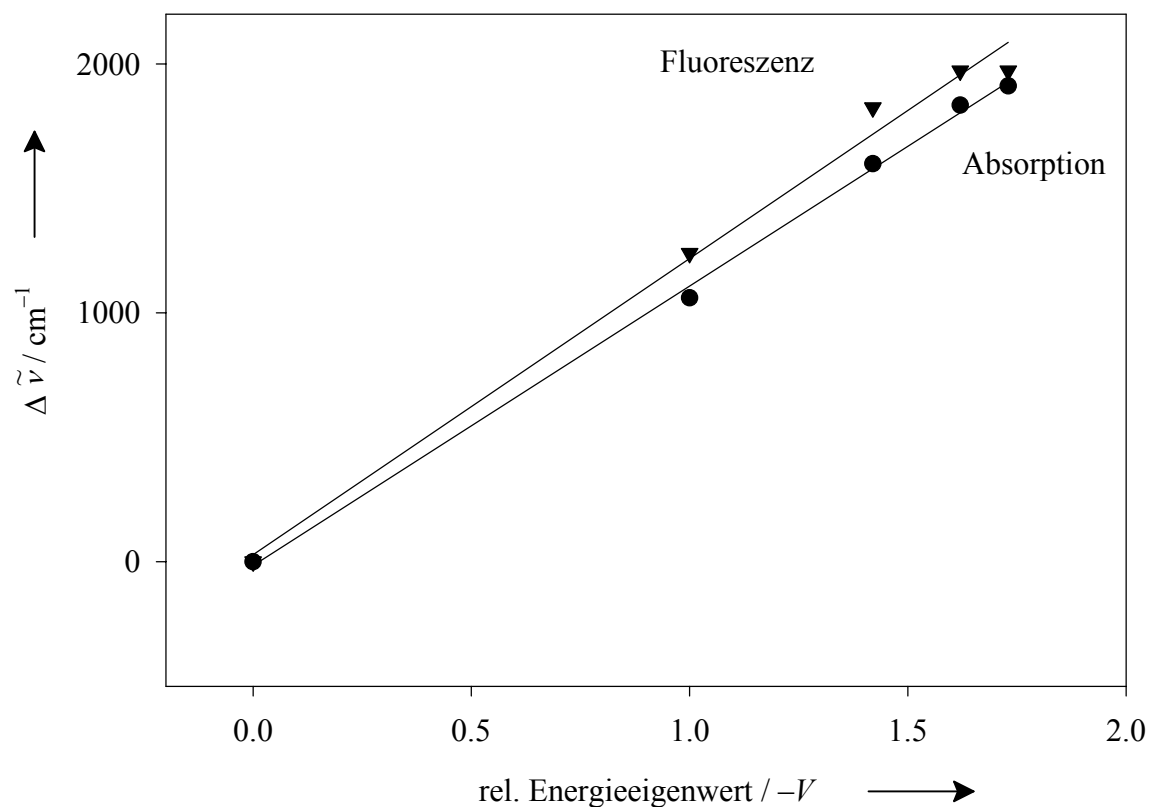


Abb. 36: Auftragung der relativen Übergangsenergien gem. Gl. (24) der Oligomere **50a–53** in CHCl_3 bei 298 K gegen den rel. Energieeigenwert des niedrigsten exzitonischen Zustandes.

Die wichtigste Konsequenz aus der Gültigkeit des Modells der exzitonischen Kopplung ist jedoch, daß entgegen der ursprünglichen Annahme konjugative Wechselwirkungen zwischen den verbrückten Untereinheiten im Grundzustand weitgehend ausgeschlossen werden müssen. Die als „ π -Brücke“ verwendete Thienylgruppe verhält sich in den vorliegenden Verbindungen lediglich als isolierender „*spacer*“.

4.2.3 Nichtlinear optische Eigenschaften

4.2.3.1 Polarisierbarkeit dritter Ordnung

Die durch verschiedene Experimente erhaltenen Polarisierbarkeiten dritter Ordnung (γ) der Quadraine sind in Tabelle 36 aufgeführt. Anstelle einer Gütezahl (vgl. die Beurteilung von $\delta\alpha_0$ und β_0 in Kap 4.1.3.1) werden zusätzlich die auf die Molmasse normierten, nach LORENTZ-LORENZ feldkorrigierten Werte angegeben. Die durch DFWM bestimmten γ -Werte werden relativ zum Wert des Lösungsmittels als positiv angenommen.

Tabelle 36: Effektive, LORENTZ-LORENZ korrigierte und molmassennormierte Polarisierbarkeiten dritter Ordnung ($\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$, $\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$ und $\gamma_{\text{LL}} \text{ M}^{-1}$; durch DFWM bei 1064 nm), statische (γ_0 ; berechnet aus TPA-Ergebnissen) und vibronische Werte (γ^{vib} ; aus RAMAN-Streuungen) der monomeren und thienylverbrückten oligomeren Quadraine **49a**, **49d–f** und **50a**, **51–53** in CHCl_3 bei 298 K.

		Monomere				Oligomere			
		49a	49d	49e	49f	50a	51	52	53
$\gamma_{\text{eff(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4[\text{a}]$	36	160	960	90	780	1700	4700	6000
$\gamma_{\text{LL(DFWM)}}$	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$	12	49	320	30	260	590	1600	2000
$\gamma_{\text{LL}} \text{ M}^{-1}$	$/ 10^{-62} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4 \text{ mol g}^{-1}$	3	9	52	7	26	36	68	68
γ_0	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4[\text{b}]$	–12	–18	–16	–11	— ^[c]	—	—	—
γ^{vib}	$/ 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4[\text{b}]$	11	18	28	11	—	—	—	—

[a]: $10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4 = 8.078 \times 10^{-36} \text{ esu}$; ^[14] [b]: unter Verwendung der für die γ_{eff} - bzw. γ_{LL} -Werte vorgenommenen Normierung (vgl. Lit. ^[6,115]); [c]: nicht bestimmt.

Bezieht man die γ_{DFWM} -Werte auf die der Stammverbindung **49a**, so führt die Substitution mit einer (**49a**→**49d**) und – erheblich stärker – mit zwei Thienylgruppen (**49a**→**49e**) zu einer Steigerung auf das etwa vier- bzw. 26fache. Die Molmassenkorrektur vermindert die relative Erhöhung im Zuge der Bissubstitution lediglich auf den Faktor 17. Das unsymmetrische **49f** weist einen etwa dreimal so großen γ_{DFWM} -Wert auf wie **49a**. Leider konnten für **49g** aufgrund der Zersetzung im Zuge der Messung keine Werte erhalten werden, so daß der Einfluß der unterschiedlichen Endgruppenbasizität nach BROOKER nicht befriedigend untersucht werden konnte. Die statischen Polarisierbarkeiten γ_0 sind durchweg negativ und zeigen keinen ausge-

prägen Unterschied zwischen den Effekten von Mono- und Bissubstitution, der dagegen bei den vibronischen Polarisierbarkeiten γ^{vib} durchaus beobachtet werden kann.

Innerhalb der homologen Reihe der Oligomeren unterliegt γ_{DFWM} vom Monomeren zum Pentameren (**49a**→**53**) einer Steigerung auf etwa das 160fache. Eine Molmassenkorrektur reduziert diese dramatische Erhöhung allerdings auf den Faktor 23.

Der Anstieg von γ_{DFWM} mit der Absenkung der Ein-Photonen-Anregungsenergie als Folge der Substitution bzw. Oligomerisierung wird in Abb. 37 sehr deutlich wiedergegeben.

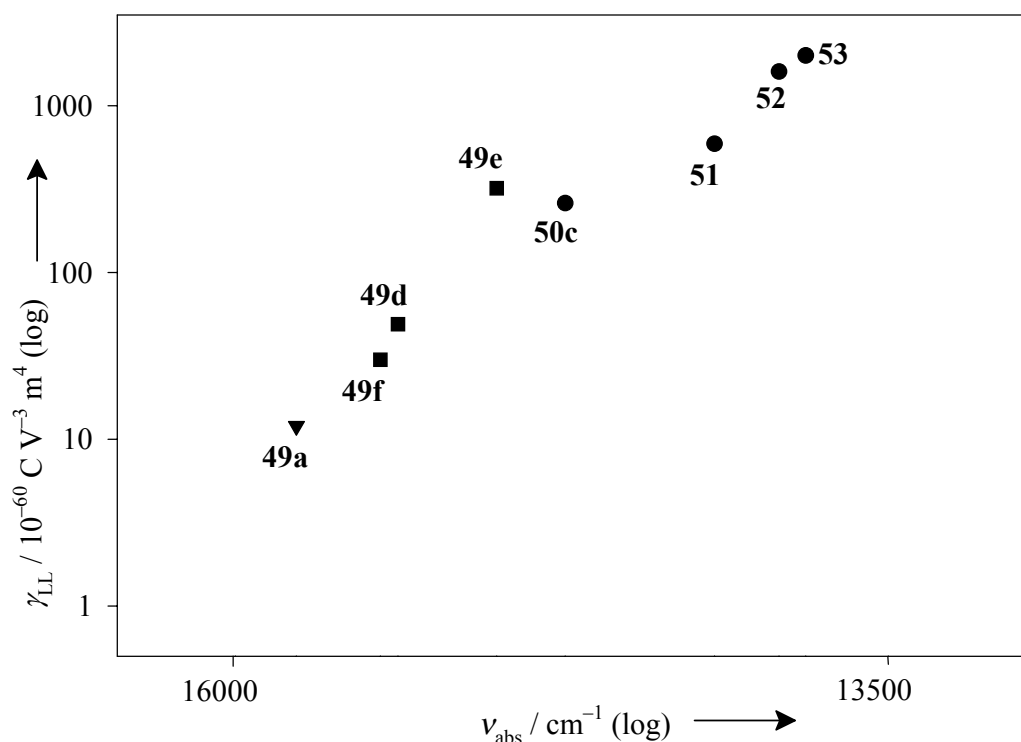


Abb. 37: Abhängigkeit der LORENTZ-LORENZ korrigierten Polarisierbarkeit dritter Ordnung (γ_{LL}) der monomeren Quadraine **49a**, **49d–f** und der thienylverbrückten Oligoquadraine **50a**, **51–53** von der Ein-Photonen-Anregungsenergie ($\tilde{\nu}_{\text{abs}}$).

Betrachtet man die Monomere und die homologe Reihe der verbrückten Oligomere getrennt, so scheint für beide Größen in einer doppellogarithmischen Darstellung innerhalb der beiden Gruppen jeweils ein näherungsweise linearer Zusammenhang zu bestehen. Dies würde darauf hindeuten, daß γ_{DFWM} in erster Linie von der linearen Anregungsenergie – dem γ_{neg} -Term des Drei-Niveau-Modells (vgl. Kap. 1.1.3) – dominiert würde und letztlich ein Zwei-Niveau-Modell zu seiner Beschreibung ausreicht. Dies steht jedoch einerseits in Widerspruch zu dem beobachteten positiven Vorzeichen der gemessenen Werte, andererseits läßt es jegliche Bei-

träge von Zwei-Photonenzuständen (s.u.) außer acht. Eine Beschreibung von γ in einem Vier-Niveau-Modell unter Berücksichtigung der Zwei-Photonenzustände sowie eine Diskussion der widersprüchlichen Ergebnisse von DFWM- und TPA-Experimenten²² finden sich bei SCHERER.^[115]

Eine Korrelation der für die Oligomeren erhaltenen γ -Werte mit der Anzahl N der monomeren Untereinheiten ist naheliegend. Da N jedoch im Gegensatz zu der oben verwendeten Anregungsenergie keine „echte“ physikalische Größe darstellt, ist dieses Verfahren nicht unumstritten. Vom chemischen bzw. synthetisch-präparativen Standpunkt aus betrachtet ist N jedoch direkt und gezielt beeinflussbar, wohingegen die Änderung der erstgenannten Größe lediglich als Folge und vergleichsweise unkontrolliert eintritt. Nach FELDNER führt eine doppellogarithmische Auftragung bei Nichtbeachtung des Wertes für das Monomere zu einem Potenzgesetz der Form $\gamma \propto N^a$ mit $a = 2.36 \pm 0.26$ (s. Abb. 38).

Die Eigenartigkeit des Monomeren mag auf unterschiedliche Beiträge von Zwei-Photonenresonanzen zurückzuführen sein. Das verwendete Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm entspricht einer Energie von 1.165 eV. Nach SCHERER befinden sich die elektronischen Zwei-Photonen-Niveaus der Oligomeren im Bereich von 2.30–2.39 eV und lassen eine derartige Resonanz erwarten. Das Monomere hingegen verfügt über ein Zwei-Photonen-Niveau bei erheblich höherer Energie (3.02 eV). Daher kann eine resonante Beteiligung hierfür ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die durch Substitution bzw. Oligomerisierung erreichten Beträge der Polarisierbarkeiten dritter Ordnung im Hinblick auf mögliche Anwendungen, so sind gerade die von den höheren Oligomeren erreichten Werte durchaus beachtlich. Bei Berücksichtigung der Molmassenkorrektur wird jedoch durch die Bissubstitution eines monomeren Quadrains eine nahezu vergleichbare Erhöhung von γ bewirkt wie durch Oligomerisierung zum Pentameren – bei erheblich geringerem präparativen Aufwand für Synthese und Reinigung.

²² vgl. die Ergebnisse der Untersuchungen an den (Mero)cyaninen in Kap. 4.1.3.2.

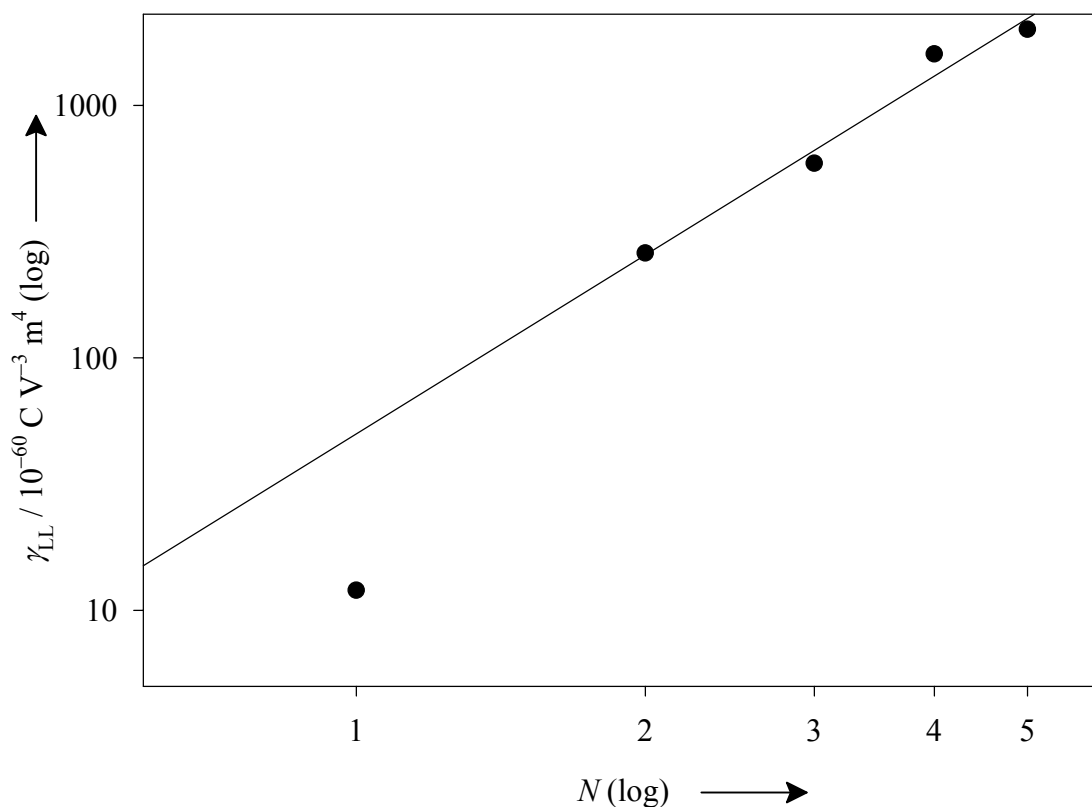


Abb. 38: Abhängigkeit der LORENTZ-LORENZ korrigierten Polarisierbarkeit dritter Ordnung (γ_{LL}) der verbrückten Oligoquadraine **50a**, **51–53** und des monomeren **49a** von der Anzahl der monomeren Untereinheiten (N).

4.2.3.2 Vergleich mit entsprechenden Indodicarbocyaninen

Die Ähnlichkeit zwischen monomeren Quadraingen wie **49a** und den „formal analogen“ Indodicarbocyaninen bezüglich der Lichtabsorption wurde bereits in Kap. 1.2.2 beschrieben. Von JOHANNES^[70] wurden eine Vielzahl endgruppensubstituierter bzw. verbrückter dimerer und trimerer Cyanine der Indol- und Benzothiazolreihe synthetisiert und ihre Polarisierbarkeiten von FELDNER und WELSCHER durch DFWM-Experimente in DMF charakterisiert.^[6,33] Leider stehen nur Daten des unsubstituierten bzw. bithienylsubstituierten Indodicarbocyanins, nicht jedoch thienylverbrückter Oligomere für einen Vergleich zur Verfügung. Vorteilhaft ist jedoch, daß beide Substanzklassen in derselben Apparatur unter weitgehend identischen Bedingungen, wenn auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht worden sind.

Die bei den Indodicarbocyaninen mit der Bissubstitution einhergehende Bathochromie des linearen Absorptionsmaximums in MeOH um 970 cm^{-1} ist mit dem Effekt für die Quadraine (**49a**→**49e**) vergleichbar (s. Tabelle 33, S. 137).

Bezüglich der Polarisierbarkeit dritter Ordnung bestehen jedoch gravierende Unterschiede. So sind die γ -Werte des unsubstituierten monomeren Indodicarbocyanins ($\gamma_{\text{eff}} = 279 \times 10^{-60}$; $\gamma_{\text{LL}} = 92 \times 10^{-60}\text{ C V}^{-3}\text{ m}^4$) etwa achtmal so groß wie die des vergleichbaren Quadrains **49a** (s. Tabelle 36, S. 143). Im Gegensatz zu den bei den Quadrainen beobachteten Verhältnissen führen die beiden Thienylsubstituenten erstaunlicherweise zu einer Verringerung des Wertes auf etwa ein Viertel dessen der Stammverbindung ($\gamma_{\text{eff}} = 74 \times 10^{-60}$; $\gamma_{\text{LL}} = 25 \times 10^{-60}\text{ C V}^{-3}\text{ m}^4$). Eine schlüssige Erklärung hierfür steht noch aus.^[6]

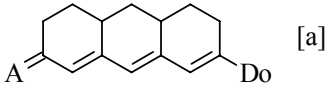
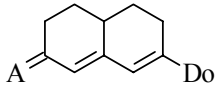
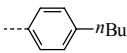
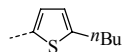
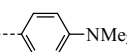
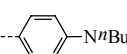
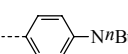
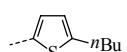
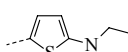

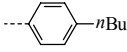
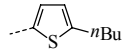
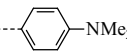
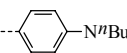
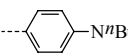
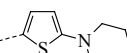
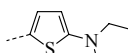


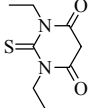



5 Zusammenfassung

Es war das vorrangige Ziel dieser Arbeit, den präparativen Beitrag für grundlegende Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der linear und nichtlinear optischen Eigenschaften unterschiedlicher Polymethinfarbstoffe zu liefern. Das Design der dazu zu synthetisierenden Moleküle war dabei zunächst an der gezielten Variation der optischen Eigenschaften der Chromophore ausgerichtet. Materialeigenschaften wie Löslichkeit, Polymeranbindungsfähigkeit, Glas temperatur etc. wurden daher außer acht gelassen. Die so erhaltenen „Stammsysteme“ sollten jedoch prinzipiell bezüglich ihrer thermischen und (photo)-chemischen Stabilität den Anforderungen einer potentiellen technischen Verwendung genügen. Gezielte diesbezügliche Untersuchungen wurden jedoch nicht vorgenommen.

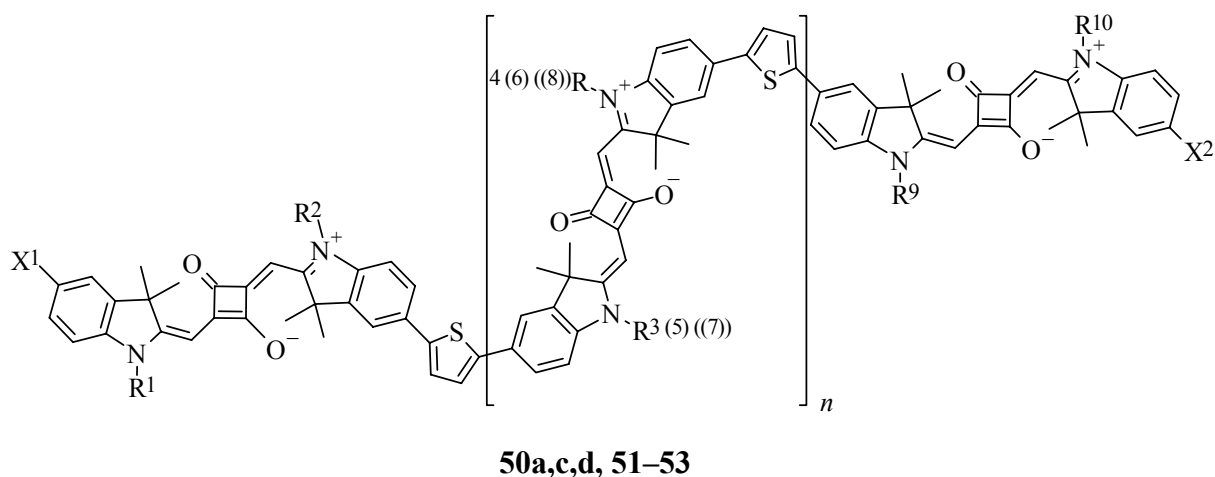
Eine Reihe von Merocyaninen (oder: Donor–Akzeptor (D/A-)–Oligoenen) und ein Cyanin mit zwei bzw. drei planar fixierten C=C-Doppelbindungen wurde synthetisiert (s. Tabelle 37, S. 149). Durch Wahl geeigneter elektronenschiebender (Donor-) bzw. elektronenziehender (Akzeptor-)Endgruppen wurden Moleküle mit unterschiedlich starker Polarisierung des elektronischen Grundzustands, d.h. einem unterschiedlich großen Beitrag der mesomeren ladungsgetrennten Struktur erhalten. Der Einfluß der Grundzustandspolarisation (abhängig von der Art der Endgruppen und der Polymethinkettenlänge) auf die Molekülgeometrie und die elektronischen sowie (nicht)linear optischen Eigenschaften erster bis dritter Ordnung wurde in Zusammenarbeit mit zwei physikalischen bzw. physikochemischen Arbeitsgruppen umfassend untersucht. Ergänzend wurde anhand ausgewählter Eigenschaften ein Vergleich mit bekannten offenkettigen Farbstoffen vorgenommen.

Weiterhin wurde eine homologe Reihe oligomerer Quadraine mit Indoleninendgruppen, deren monomere Untereinheiten konjugiert über Thienylbrücken miteinander verknüpft sind, bis zum Pentameren synthetisiert (s. Tabelle 38, S. 150). Zusätzlich wurden verschiedene (substituierte) monomere Quadraine hergestellt, die entweder als Synthesebausteine oder als Modellverbindungen für Substrukturen der Oligomere Verwendung fanden (s. Tabelle 39, S. 150). Es wurde der Einfluß der Substitution und Oligomerisierung auf die linear und nicht-linear optischen Eigenschaften dritter Ordnung untersucht. Verglichen wurden ausgewählte Ergebnisse mit denen, die für formal analoge Pentamethincyanine (oder: „Indodicarbocyanine“) mit entsprechenden Endgruppen bekannt sind.

Tabelle 37: Strukturen der synthetisierten planar fixierten (Mero)cyanine der Heptamethin- und Pentamethinreihe **10–15**, **19–21**.

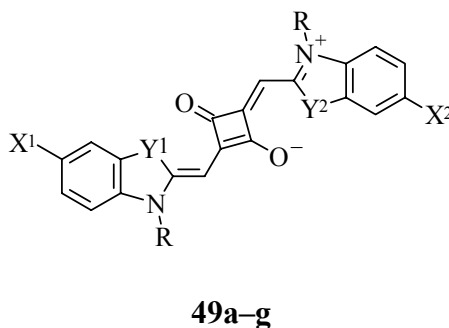
Heptamethinreihe			Pentamethinreihe		
					
10–15			19–21		
	A	Do		A	Do
10a	O		—	—	—
10b	O		—	—	—
10c	O		—	—	—
10d	O		19a	O	
10e	O		19b	O	
12	O		—	—	—
11a	(NC) ₂ C		—	—	—
11b	(NC) ₂ C		—	—	—
11c	(NC) ₂ C		—	—	—
11d	(NC) ₂ C		20a	(NC) ₂ C	
11e	(NC) ₂ C		20b	(NC) ₂ C	
14	(NC) ₂ C		21	(NC) ₂ C	
13			—	—	—
15			—	—	—

[a]: Gegenion: ClO₄[−].

Tabelle 38: Strukturen der synthetisierten thienylverbrückten Quadraine **50a,c,d, 51–53**.

	n	X^1	X^2	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}
50a	0	H	H	Et ^[b]	Et	—	—	—	—	—	—	Et	Et
50b	0	H	Br	Hex	Hex	—	—	—	—	—	—	Et	Hex
50c	0	Br	Br	Hex	Bu	—	—	—	—	—	—	Bu	Hex
51	1	H	H	Bu	Et	Bu	Bu	—	—	—	—	Et	Bu
52	2	H	H	Hex	Et	Hex	Bu	Bu	Bu	—	—	Et	Hex
17	3	H	H	Hex	Hex	Et	Hex	Et	Et	Hex	Et	Hex	Hex

[a]: zur Indizierung der *N*-Alkylgruppen: für $n = 1$ enthält die eingeklammerte Quadraineinheit die Reste R^3 und R^4 , für $n = 2$ gilt für die erste Quadraineinheit das für $n = 1$ erwähnte, die zweite hinzukommende Einheit enthält die Reste R^5 und R^6 etc.; [b]: Et = Ethyl, Bu = Butyl, Hex = Hexyl.

Tabelle 39: Strukturen der synthetisierten monomeren Quadraine **49a–g**.

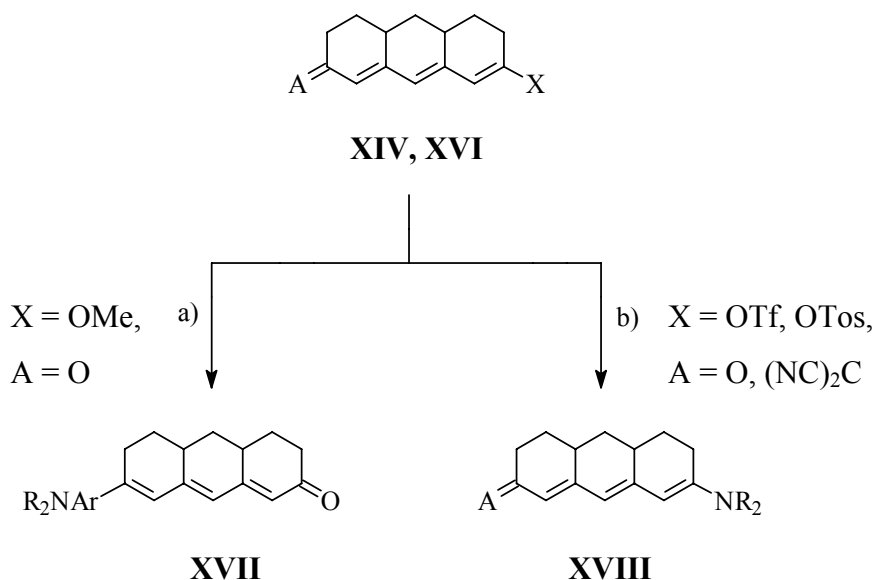
49	X^1	X^2	Y^1	Y^2	R
a	H	H	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl

Tabelle 39: Strukturen der synthetisierten monomeren Quadraine **49a–g** (Forts.).

49	X^1	X^2	Y^1	Y^2	R
b	H	Br	CMe ₂	CMe ₂	Hexyl
c	Br	Br	CMe ₂	CMe ₂	Butyl
d	H	2-Thienyl	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl
e	2-Thienyl	2-Thienyl	CMe ₂	CMe ₂	Ethyl
f	H	H	CMe ₂	S	Ethyl
g	<i>neo</i> -Pentyl	<i>neo</i> -Pentyl	S	S	Ethyl

Synthese planar fixierter (Mero)cyanine

Zur Herstellung der Merocyanine wurde die Verknüpfung unterschiedlich stark elektronenschiebender Donorgruppen mit der fixierten Polymethinkette über entsprechend substituierte Vorstufen erreicht (s. Schema 45). Zur Einführung der Akzeptorgruppen (der Dicyanomethylengruppe bzw. des Thiobarbitursäurerests) wurden verschiedene bekannte Varianten der KNOEVENAGEL-Reaktion angewandt.

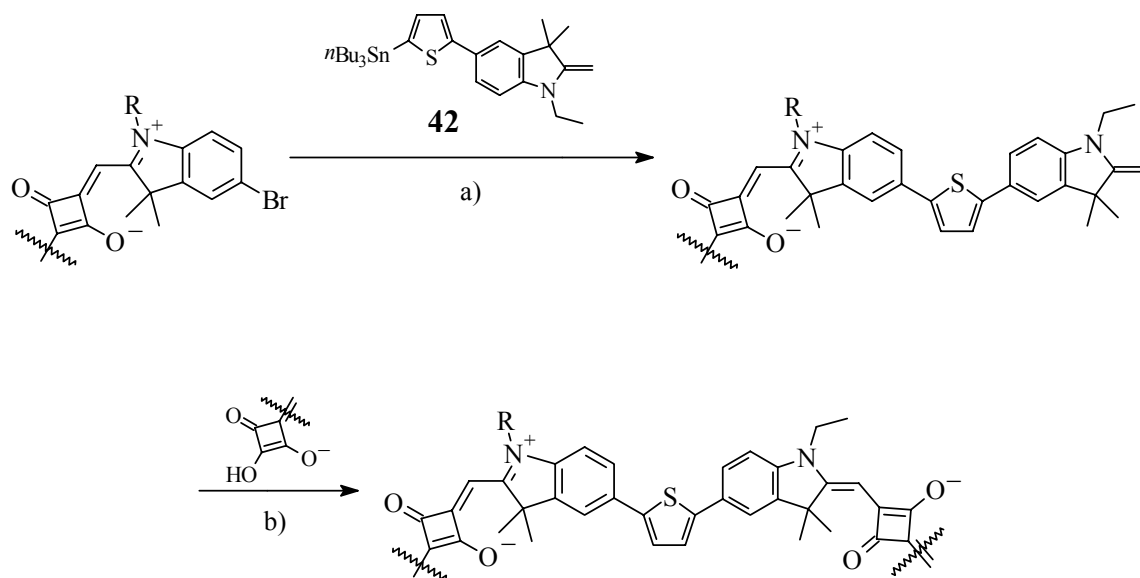


R = Alkyl

Schema 45: Verknüpfung aromatischer (Weg a)) und nichtaromatischer Donorgruppen (Weg b)) mit der fixierten Polymethinketten am Beispiel der Heptamethinderivate.

Synthese verbrückter oligomerer und substituierter Quadraine

Die Herstellung monomerer Quadraine erfolgte durch Kondensation entsprechend substituierter Vorstufen nach bekannten Verfahren. Der sukzessive Aufbau der Oligomeren wurde über palladiumkatalysierte Verknüpfung der bromierten Endgruppen mit der verbrückenden Thienyleinheit der Zwischenstufe **42** erreicht. Dies ist in Schema 46 (Weg a)) beispielhaft dargestellt. Die Methylenbaseneinheit steht anschließend für erneute Kondensation mit Quadratsäure oder einem Derivat derselben (Weg b)) zur Verfügung.



R = Alkyl

Schema 46: Schematische Darstellung der Kupplungs- (a)) und Kondensationsreaktionen (b)) zum Aufbau thienylverbrückter oligomerer Quadraine.

Eigenschaften planar fixierter (Mero)cyanine

Kristallstrukturen, Absorptions- und Fluoreszenzverhalten

Durch Röntgenstrukturanalyse des Cyanins **15** wurde eine erhebliche Störung des Chromophors durch das Gegenion festgestellt, die zu einer ausgeprägten BLA entlang der Polyme-

thinkette im Kristall führt. Die „Halb-Sessel“ Konformation des Octahydroanthracengerüsts verhindert die für Cyanine typische Aggregatbildung („Stapelung“) der Farbstoffkationen und läßt nur Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Chromophoren beobachten. Bei den Merocyaninen **10c** und **11e** wird die erwartete Abnahme der BLA mit zunehmender Grundzustandspolarisation bzw. Donor- und Akzeptorstärke der Endgruppen erkannt.

Sämtliche Merocyanine mit aromatischen Einheiten innerhalb des Chromophors (**10a–e**, **11a–e**, **19a,b** und **20a,b**) zeichnen sich durch oligoenartige breite Absorptionsbanden aus. Erhöhung der Donorstärke durch Austausch der Phenyleinheit gegen die Thienylgruppe führt erwartungsgemäß zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Stärker ausgeprägt ist die Rotverschiebung bei Verstärkung der Akzeptorgruppe (Dicyanomethylen- statt Ketogruppe) aufgrund der damit zusätzlich verbundenen Verlängerung des Chromophors. Im Vergleich mit ihren offenkettigen Analoga absorbieren die planar fixierten oligoenartigen Merocyanine bei kleineren Wellenlängen. Die Pentamethinderivate reagieren auf alle o.a. Strukturvariationen mit größeren Verschiebungen des Absorptionsmaximums als die höheren Homologen. Bei den Heptamethinmerocyaninen mit direkt an die Polymethinkette gebundenem Stickstoffatom **12**, **13** und **14** wird mit Steigerung der Akzeptorstärke der Charakter der Lichtabsorption von oligoenartig (**12**) über angedeutet (**14**) bzw. ausgeprägt cyaninartig (**13**) verschoben. Für Verbindungen, deren elektronischer Grundzustand in die Nähe des „Cyanin-Limits“ polarisiert ist (**14**, **21**), ist bei gegebenen Endgruppen die Absorption des kürzeren Chromophors (**21**) stärker cyaninartig. Durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität (mit E_T^N -Werten zwischen ca. 0.099–0.762) läßt sich das „Cyanin-Limit“ erreichen (**14**, **21**) bzw. durchlaufen (**13**). Die drei letztgenannten zeichnen sich im Gegensatz zu den o.a. oligoenartigen Verbindungen durch bathochrom verschobene Absorption gegenüber ihren offenkettigen Analoga aus.

Bezüglich der Fluoreszenz weisen die ketosubstituierten Verbindungen verglichen mit den Dicyanomethylenderivaten mit gleicher Donorgruppe und Kettenlänge sowohl größere STOKESSche Verschiebungen als auch höhere Quantenausbeuten auf. Während die Verschiebungen bei den Heptamethinen größer sind als bei ihren kürzeren Homologen, kehren sich diese Verhältnisse bei den Quantenausbeuten um (Ausnahme: **21**).

Wie die Lage des Absorptionsmaximums werden auch das Grundzustandsdipolmoment und die Zunahme des Dipolmoments im Zuge der Anregung bei den oligoenartigen Merocyaninen in höherem Maße von einer Verstärkung der Akzeptorgruppe beeinflusst als von einer der aromatischen Donorgruppe. Die Verlängerung der Polymethinkette hat dagegen nur geringen Einfluß auf beide Größen. Das Übergangsdipolmoment nimmt in gleicher Weise

mit der Stärke der Endgruppen zu. Allerdings steigt es ebenfalls mit der Länge der Polymethinkette. Die cyaninartigen Verbindungen übertreffen in den Werten für Grundzustands- und Übergangsdipolmoment die oligoenartigen mit gleicher Kettenlänge, weisen aber verglichen mit diesen eine geringere Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung auf als diese. Die Steigerung des Cyanincharakters bei **13**, **14** und **21** führt zu Erhöhung der ersten beiden Größen und Verringerung der letztgenannten.

Nichtlinear optische Eigenschaften zweiter und dritter Ordnung

Für nichtlinear optische Anwendungen scheinen aufgrund ihrer durch EOAM erhaltenen Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung die oligoenartigen Verbindungen **11d** ($\beta_0 = 353 \times 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3$) und **11e** ($\beta_0 = 461 \times 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3$) geeignet. Bei den cyaninartigen Merocyaninen weist **13** einen ausgesprochen hohen Wert für die Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung auf ($\delta\alpha_0 = 118 \times 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$). Die Beurteilung der reduzierten (d.h. von der Anregungswellenlänge unabhängigen) Polarisierbarkeiten als Funktion der hypothetischen maximalen Dipolmomentänderung weist **13** und **21** bezüglich $\delta\alpha_0$ im Vergleich zu den oligoenartigen Verbindungen als nahezu optimierte Moleküle aus. Bezüglich β_0 kehren sich diese Verhältnisse um. Die Ergebnisse der DFWM-Experimente zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten dritter Ordnung entsprechen nicht den nach dem Zwei-Niveau-Modell erwarteten Verhältnissen. Es wurden durchweg positive γ -Werte erhalten. Die vom Modell vorhergesagte Entwicklung von γ in Abhängigkeit vom Ausmaß der Grundzustandspolarisation (betragsmäßig kleine positive Werte für oligoenartige und große negative für cyaninartige Verbindungen) konnte nicht beobachtet werden. Die aus Zwei-Photonenabsorptions-Experimenten und RAMAN-Messungen erhaltenen Werte für die statischen bzw. vibronischen Polarisierbarkeiten dritter Ordnung hingegen zeigen den o.a. erwarteten Gang. Die hohen effektiven Polarisierbarkeiten von **11d** ($\gamma_{\text{DFWM}} = 548 \times 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$) und **11e** ($\gamma_{\text{DFWM}} = 318 \times 10^{-60} \text{ C V}^{-3} \text{ m}^4$) lassen diese Verbindungen für eine technische Verwendung prinzipiell geeignet erscheinen.

NMR-spektroskopische Befunde der planar fixierten (Mero)cyanine

Ein Vergleich der ^{13}C NMR-Spektren einiger planar fixierter (Mero)cyanine mit denen offenkettiger Analoga zeigt, daß die Elektronendichte an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen der Polymethinkette von **14** und **15** stark herabgesetzt ist, während die unsubstituierten Positionen eine leichte Erhöhung dieser Größe erfahren. Hiermit läßt sich anhand der Farbbregeln für Polymethine die durch die Fixierung bzw. Substitution der Polymethinkette hervorgerufene rotverschobene Absorption des Cyanins **15** im Vergleich zur offenkettigen Verbindung befriedigend erklären. Weiterhin wurde versucht, die Zunahme der Grundzustandspolarisation innerhalb der Reihe der Heptamethinmerocyanine mit den chemischen Verschiebungen der Polymethinkohlenstoffatome in Beziehung zu setzen. Als Parameter wurde hierfür die ($\delta^{13}\text{C}$)-Deviation ($\Delta(\delta^{13}\text{C})$), d.h. die Differenz zur chemischen Verschiebung der jeweils analogen Position im Cyanin **15**, herangezogen. An C-8a der Polymethinkette, der γ -Position zur Donorgruppe, konnte eine kontinuierliche Abnahme von $\Delta(\delta^{13}\text{C})$ festgestellt werden. Dieser Parameter nimmt in der stark cyaninartigen Verbindung **13** nahezu den Wert „0“ an. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen analoger Positionen innerhalb der Polymethinketten der Pentamethin- und Heptamethinmerocyanine belegt, daß die Elektronenverteilung entlang der Kette vom Ende zur Mitte hin stärker durch die Akzeptorgruppe beeinflusst wird als durch die Donorgruppe.

Eigenschaften der verbrückten oligomeren und substituierten Quadraine

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Befunde sowie Kristallstrukturen

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in den 2-Positionen der heterozyklischen Endgruppen der Quadraine mit Indolenin- bzw. Benzothiazolendgruppen entsprechen weitgehend denen der vergleichbaren Pentamethincyanine. In der 10-Position weisen die Quadraine jedoch um ca. 15 ppm niedrigere Verschiebungen auf. Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante an dieser Position ist im Quadrain mit Indoleninendgruppen um ca. 5 Hz kleiner als im analogen Cyanin und um ca. 8 Hz kleiner als im Quadrain mit Benzothiazolendgruppen. Die chemischen Verschiebungen im monothienylsubstituierten Quadrain **49d** und den monomeren Untereinheiten im verbrückten Dimeren **50a** sind nahezu identisch, was auf nur unbe-

deutende Wechselwirkungen der Subchromophore im elektronischen Grundzustand schließen läßt.

Sowohl das monomere Quadrain **49a** als auch sämtliche verbrückten Dimeren **50a,c,d** zeigen ungewöhnliches Verhalten unter FAB-MS Bedingungen. Für das Monomere werden im positiven bzw. negativen Modus Molekülradikalkationen bzw. -anionen anstelle der protonierten bzw. deprotonierten Spezies detektiert. Die Dimeren lassen mit hoher Intensität im positiven Modus deprotonierte und im negativen Modus protonierte Moleküle beobachten – das genaue Gegenteil der normalerweise zu erwartenden Verhältnisse. Dies wird auf unter den FAB Bedingungen induzierte Reaktionen des Analyten in bzw. mit dem Matrixmaterial zurückgeführt. In einem plausiblen Modell zur Erklärung des Mechanismus wird die zentrale C₄O₂-Einheit der Quadraine als chinonanalogen Redoxsystem betrachtet. Die zusätzlich in den Isotopenmustern beobachteten „normalen“ Signale (s.o.) lassen auf mehrere parallel ablaufende Prozesse in der Matrix schließen.

Die Kristallstruktur des monomeren Quadrains mit Benzothiazolendgruppen **49g** weist sehr ausgeglichene Bindungslängen entlang des polymethinischen Systems auf. Durch die Anordnung der *neo*-Pentylsubstituenten an den Endgruppen wird eine Packung entsprechend der bisher für Quadraine bekannten Mechanismen verhindert. Die hier beobachtete Anordnung der Moleküle in antiparallel ausgerichteten Paaren wird auf „ π -stacking“ zurückgeführt.

Absorptions- und Fluoreszenzverhalten

Die Substitution der Indoleninendgruppen durch Thienylgruppen in **49d,e** führt bei Beibehaltung des Cyanincharakteres der Absorptionsbanden zu bathochromen Verschiebungen der Maxima, wobei sich die Effekte von Erst- und Zweitsubstitution nahezu additiv verhalten. Die STOKESschen Verschiebungen der substituierten Quadraine entsprechen denjenigen der unsubstituierten Stammverbindung **49a**, die Quantenausbeuten hingegen sind leicht erhöht.

Die Verbrückung zu Oligomeren führt mit zunehmendem Oligomerisationsgrad zu einer starken Verbreiterung der Absorptionsbanden bei Beibehaltung der cyanintypischen Steilheit der langwelligen Flanke und kontinuierlicher Rotverschiebung des Maximums. Die Fluoreszenzbanden sind sehr schmal und spiegelsymmetrisch zur o.a. cyaninartigen langwelligen Teilbande des Absorptionsspektrums. Die STOKESschen Verschiebungen nehmen ab dem Trimeren **51** mit zunehmendem Oligomerisationsgrad ab, darüber hinaus kann ab dem Trimeren eine weitere Steigerung der Quantenausbeute nicht mehr festgestellt werden. Die

Bathochromie der Maxima von Absorption und Fluoreszenz im Zuge der Oligomerisierung kann mit dem Modell der exzitonischen Kopplung zwischen den monomeren Subchromophoren befriedigend erklärt werden. Wichtigste Konsequenz hieraus ist, daß die als konjugative „ π -Brücke“ konzipierte Thienyleinheit zwischen den Untereinheiten lediglich als (isolierender) „*spacer*“ fungiert und keine nennenswerte Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand stattfindet.

Nichtlinear optische Eigenschaften dritter Ordnung

Die γ -Werte wurden wie die der (Mero)cyanine durch DFWM bestimmt und sind durchweg positiv. Bereits die Einführung von einem bzw. zwei Thienylsubstituenten in das Monomere führt zu einer deutlichen und nicht-additiven Erhöhung von γ . Die statischen und vibronischen Polarisierbarkeiten dritter Ordnung steigen ebenfalls, allerdings wirken sich Erst- und Zweitsubstitution nicht einheitlich auf beide Größen aus. Die Oligomerisierung bis zum Pentameren **53** führt zu einer Erhöhung von γ auf das etwa 160fache (molmassenkorrigiert auf das 23fache). Der Ursprung dieses Anstiegs ist unklar. γ steigt anscheinend regelmäßig mit der Verringerung der linearen Anregungsenergie als Folge der Substitution bzw. Oligomerisierung. Eine daher naheliegende Erklärung anhand eines Zwei-Niveau-Modells vernachlässigt jedoch das unerklärlich positive Vorzeichen aller γ -Werte und läßt die anzunehmenden Beiträge von Zwei-Photonenabsorptionen völlig außer acht. Für die Oligomeren Di- ($N=2$) bis Pentamer ($N=5$) kann der Anstieg von γ in einem Potenzgesetz der Form $\gamma \propto N^a$ mit $a = 2.36 \pm 0.26$ ausgedrückt werden. Obwohl die in den Oligomeren erreichten absoluten γ -Werte beträchtlich sind, erscheinen zur Herstellung von Materialien für technische Anwendungen substituierte Monomere geeigneter. Zum einen relativiert die Molmassenkorrektur die Beträge der Oligomeren stark, zum anderen ist der Aufwand für Synthese und Reinigung der Oligomeren unverhältnismäßig viel größer.

Die Auswirkungen von Substitution und verbrückender Dimerisierung auf die γ -Werte von Pentamethincyaninen mit Indoleninendgruppen und den o.a. Quadrainen sind stark unterschiedlich. Dies verdeutlicht, daß die Analogie zwischen Cyaninen und Quadrainen lediglich formaler Natur ist.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Angaben

Alle *Reaktionen* wurden in konventionellen Glasschliffapparaturen und nur wenn explizit vermerkt unter einer nicht nachgereinigten Stickstoffatmosphäre (getrocknet mit Sicapent, Merck, Art.-Nr.: 100543) durchgeführt.

Trocknung der Produkte im Vakuum bezieht sich auf einen erreichten Minimalruck von ca. 0.2 mbar.

Lösungsmittel wurden mit Hilfe bekannter Methoden getrocknet^[136] und in Braunglasflaschen (N₂-Atmosphäre, Molsieb) gelagert bzw. in Umlaufdestillen unter N₂-Atmosphäre über CaH₂ bzw. Kalium frisch destilliert (Diethylether, THF bzw. DME).

Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte auf Plastikfolien „Polygram SilG/UV₂₅₄“ Macherey-Nagel & Co., Art.-Nr.: 802021.

Flashchromatographie (FC) wurde mit destillierten Lösungsmitteln an „Kieselgel 60“ (0.040–0.063 mm), Merck, Art.-Nr.: 9385 mit einer Säulenfüllhöhe von ca. 20 cm bei verschiedenen Säulendurchmessern durchgeführt.

Präparative Schichtchromatographie (PSC) wurde an „Kieselgel 60 PF_{254/336}“ Merck, Art.-Nr.: 7748 auf nach Angaben des Herstellers präparierten Glasplatten (Schichtdicke 1.5 mm, ca. 100 × 20 cm) durchgeführt. Maximal 70 mg Substanzgemisch pro Platte wurden dazu bandenartig als konzentrierte Lösung aufgetragen. Im Einzelfall wurde die erforderliche Trennung erst durch mehrfaches Eluieren erreicht („*Mehrfachtechnik*“).

Schmelzpunkte wurden auf einem „MEL-Temp II“, Laboratory devices oder einem „KOFLER-Mikroheiztisch“, Reichert ermittelt und sind unkorrigiert. Die Bestimmung des Schmelzpunktes mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) erfolgte mit einem „DSC SP⁺“-Kalorimeter, Rheometric Scientific, bei einer Heizrate von 10 K min⁻¹.

NMR-Spektren wurden auf „AM400“- und „Avance DRX400“-Spektrometern, Bruker mit Meßfrequenzen von 400.13 MHz (¹H) bzw. 100.61 MHz (¹³C) gemessen. Die Signalmultiplizitäten (¹H) sind als s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dubletts), t (Triplet) und q (Quartett) etc. abgekürzt. Die Aufnahme der ¹³C NMR-Spektren erfolgte im allgemeinen ¹H-breitbandentkoppelt. Der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome wurde mit der DEPT 135 ° Technik bestimmt und ist durch die Abkürzung s (quartär), d (sekundär), t (tertiär), q (primär)

angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung (δ) ist je nach Lösungsmittel und Experiment wie folgt auf einen internen Standard oder die chemischen Verschiebungen der Restprotonen bzw. Kohlenstoffatome (s. Unterstreichung) der Lösungsmittel referenziert: CDCl_3 : ^1H : (CH_3) $_4\text{Si}$ (0.00 ppm), ^{13}C : CDCl_3 : (77.05 ppm); $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: ^1H : (CH_3) $_2\text{S}=\text{O}$ (2.50 ppm), ^{13}C : (CH_3) $_2\text{S}=\text{O}$ (39.50 ppm). Die Signalzuordnung wurde anhand von H,H- bzw. C,H-COSY und C,H-COLOC Spektren vorgenommen. Nicht eindeutige Zuordnungen sind durch Kursivdruck hervorgehoben.

Massenspektren nach der Elektronenstoß Ionisierungsmethode (EI, 70 eV) oder dem *Fast Atom Bombardement* (FAB) mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Xenon als Ionisierungsquelle (8 kV) wurden mit einem „MAT 8430“-Massenspektrometer, Finnigan, gemessen. Für die Methode der matrixunterstützten Laserdesorption und Flugzeitanalyse (MALDI-TOF) wurde ein REFLEX-Massenspektrometer (Stickstofflaser, $\lambda = 337 \text{ nm}$, Pulsbreite $\tau = 3 \text{ ns}$, Intensität: 10^{-7} – $10^{-8} \text{ W cm}^{-2}$), Bruker verwendet. Als Matrixmaterial diente α -Cyano-4-hydroxymizinsäure. Durchgeführt wurden die Messungen in der Abteilung für Massenspektrometrie der „Gesellschaft für Biotechnologische Forschung“ (Braunschweig). Die angegebene Lage des Basispeaks entspricht dem Signalschwerpunkt.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig vorgenommen.

Kristallstrukturanalysen wurden mit einem „STADI-4“ Diffraktometer, Stoe, oder einem „Smart 1000 CCD“-Diffraktometer, Bruker, mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) in Inertöl „RS3000“, Riedel de Haën, durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm „SHELXL-93“.^[137]

FT-IR-Spektren wurden mit einem „Nicolet 320 FT-IR“, Nicolet, an KBr-Preßlingen bzw. Filmen der Substanzen aufgenommen. Die Angabe der relativen Bandenintensitäten erfolgt als w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark).

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem „HP 8452 A“ Dioden-Array-Spektrophotometer, Hewlett-Packard, in 1 cm-Kuvetten erhalten. Als Lösungsmittel dienten „Uvasole“ von Merck.

Experimentelle Angaben zur Aufnahme der *Fluoreszenzspektren*,^[115] *den elektrooptischen Absorptionsmessungen*^[30,31] und *den Vier-Wellen-Mischungsexperimenten*^[6,33] finden sich in den zitierten Arbeiten.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

6.2.1.1 AAV 1 zur Synthese der Quartärsalze und der Methylenbasen

Methode A: Die Indolenine bzw. Benzothiazole werden mit dem angegebenen Alkyljodid und Nitromethan für 4–12 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Kristallisation.

Methode B: Eine Lösung des Heterozyklus in wasserfreiem CH_2Cl_2 wird bei 0 °C unter N_2 -Atmosphäre mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt und der Ansatz langsam binnen 12 h auf 25 °C erwärmt. Durch Zugabe von EtOH (wenige mL) wird überschüssiges Alkylierungsreagenz hydrolysiert; daraufhin wird der Niederschlag abfiltriert und durch Kristallisation gereinigt.

Zur Freisetzung der Methylenbasen aus den Quartärsalzen werden diese in einem Scheidetrichter in 2N NaOH (100 mL) suspendiert und der Ansatz mit Diethylether extrahiert (3×100 mL). Nach Trocknung (MgSO_4) und Entfernen des Diethylethers am Rotationsverdampfer erfolgt Destillation.

6.2.1.2 AAV 2 für die STILLE-Kupplungen

Die Bromarylkomponente und der Katalysator $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$; 1 mol-% pro Brom-Atom) werden unter N_2 -Atmosphäre in wasserfreiem DMF bei 25 °C vorgelegt und die Mischung auf ca. 60 °C erwärmt. Daraufhin wird die Stannylkomponente zugegeben, der Ansatz auf 110 °C Ölbadtemp. erhitzt und für 12 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Entfernen des DMF im Hochvakuum wird der Rückstand in CH_2Cl_2 (ca. 50 mL) oder dem angegebenen Lösungsmittel aufgenommen und mit wäßriger KF-Lsg. (10 %, ca. 50 mL) für mehrere Stunden gerührt. Nach Filtration, Phasentrennung, Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lsg. und Trocknen (MgSO_4) wird das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wie angegeben weiter gereinigt.

6.2.1.3 AAV 3 zur Synthese der Ethoxycyclobut-3-en-1,2-dione

Die Methylenbasen werden bei 60 °C zu einer Lösung von Quadratsäurediethylester und Triethylamin in Ethanol gegeben. Nach einstündigem Rühren bei dieser Temp. und Abkühlen auf 25 °C werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer größtenteils entfernt und der Rückstand in Diethylether (200 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) und wenigen Tropfen 5N HCl zum Erreichen einer Phasentrennung wird die organische Phase mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 × 100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch FC und Kristallisation.

6.2.1.4 AAV 4 zur Synthese der Hydroxycyclobut-3-en-1,2-dione

Die Lösung von 1 mmol der Ethoxycyclobut-3-en-1,2-dione in siedendem Aceton wird mit 2N HCl (3 mL) versetzt und der Ansatz unter Rückfluß gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle mit den für die Ethoxyverbindungen angegebenen Lösungsmitteln, R_f -Wert des Produkts = 0) wird das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen, mit Wasser (3 × 100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Diethylethers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

6.2.1.5 AAV 5 zur Synthese der Quadraine

Die angegebenen Edukte werden in Toluol/*n*-Butanol 1:1 für ca. 12 h am Wasserabscheider nach DEAN-STARK unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und im Hochvakuum erfolgt die Isolierung durch FC bzw. PSC. Das so erhaltene Produkt wird danach in wenig CH₂Cl₂ gelöst und über ein Blaubandfilter filtriert. Aus dem Filtrat wird das Produkt nun durch Zutropfen von *n*-Pentan ausgefällt und abfiltriert (*Fällungsmethode*). Alternativ wird der am Rotationsverdampfer aus dem CH₂Cl₂-Filtrat erhaltene Feststoff in eine Extraktionshülse übergeführt, mit dem angegebenen Lösungsmittel heiß extrahiert und als aus der Lösung ausgefallener Feststoff durch Filtration erhalten (*Heißextraktionsmethode*).

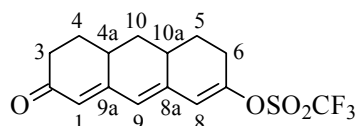
6.3 Beschreibung der Versuche

6.3.1 Planar fixierte Heptamethin(mero)cyanine

6.3.1.1 Planar fixierte Heptamethinkettenbausteine

Die Vorschriften zur Synthese der vinylogenen Säure **7** (s. Schema 20, S. 44) und des vinylogenen Esters **8a** (s. Schema 17, S. 39) finden sich in der Literatur.^[74]

6.3.1.1.1 7-Trifluormethansulfonyloxy-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (8b)



8b

Eine Suspension der vinylogenen Säure **7** (2.750 g, 12.71 mmol) in wasserfreiem DME (100 mL) wird bei 25 °C portionsweise mit Natriumhydrid (Suspension in Mineralöl, ca. 50 %, 0.640 g, 13.33 mmol) versetzt und der Ansatz für 12 h bei dieser Temp. gerührt. Nach dem Abkühlen auf -60 °C wird innerhalb von 30 min eine Lösung von *N*-Phenylbistrifluormethansulfonimid (4.800 g, 13.44 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel (20 mL) zugetropft, die Mischung für 1 h bei dieser Temp. gerührt und anschließend binnen 12 h langsam auf 25 °C erwärmt. Die erhaltene braune Lösung wird am Rotationsverdampfer vom DME befreit und der Rückstand in CH₂Cl₂ suspendiert. Aus dem durch Säulenfiltration (200 g SiO₂; 1. CH₂Cl₂, 2. CH₂Cl₂/EtOH 20:1) gewonnenen braunen, sehr viskosen Öl wird **8b** durch FC (200 g SiO₂; CH₂Cl₂/Ethylacetat 150:1, *R_f* = 0.17) als zähes braunes Öl erhalten, das beim Stehenlassen zu einem gelben Feststoff erstarrt (2.66 g, 60 %, Schmp. 76–77 °C) und in dieser Form weiter eingesetzt werden kann. Eine analytische Probe läßt sich als gelber Feststoff vom Schmp. 77 °C durch langsames Abkühlen einer gerührten Lösung des Produkts in *n*-Hexan erhalten. (Ohne Rühren fällt **8b** als grünes Öl an.)

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.24 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1 H), 6.17 (s, 1 H) und 5.84 (s, 1 H; *I*-, 8-, 9-H), 2.75–2.38 (m, 6 H), 2.15–2.00 (m, 3 H) und 1.79–1.68 (m, 1 H; $\underline{\text{CH}}_2$ und $\underline{\text{CH}}$), 1.56 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 1 H; 4-, 5-H_{ax}), 1.25 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.8$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 199.7 (s, C-2), 157.4 (s), 153.5 (s) und 143.9 (s, C-7, -8a, -9a), 127.9 (d), 124.8 (d) und 119.7 (d, C-1, -8, -9), 118.4 (q, $^1J_{\text{(C,F)}} = 320.6$ Hz, $\underline{\text{CF}}_3$), 37.8 (t, C-3), 36.1 (t, C-10), 35.5(d) und 34.5 (d, C-4a, -10a), 30.0 (t), 29.3 (t) und 28.5 (t, C-4, -5, -6).

MS (EI):

m/z [%]: 348 (50) [M]⁺, 215 (51), 187 (100).

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 318 (41 000).

IR (KBr):

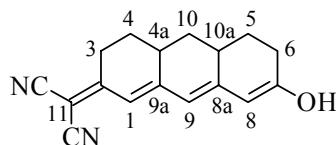
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 1662 (s, C=O), 1636 (s), 1589 (vs), 1420 (vs).

C₁₅H₁₅F₃O₄S (348.34)

ber.: C 51.72 H 4.34 S 9.21

gef.: C 51.70 H 4.17 S 9.27.

6.3.1.1.2 (2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-hydroxy-2-anthryliden)methandicarbonitril (9a)



9a

Eine Lösung der vinylogenen Säure **7** (0.500 g, 2.31 mmol) und Malonitril (0.183 g, 2.77 mmol) in wasserfreiem DMF (10 mL) wird bei 25 °C mit dem Katalysator (0.250 g Piperidin und 0.15 g HOAc in DMF, 5 mL) versetzt, wobei sich die Farbe des Ansatzes spontan von gelbgrün zu pink ändert. Nach 24stündigem Rühren bei der angegebenen Temp. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen und mit angesäuertem Wasser (150 mL, mit wenigen Tropfen konz. HCl) gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit CHCl₃ (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit angesäuertem Wasser (s.o., 3 × 100 mL) sowie Wasser (3 × 100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Säulenfiltration (50 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 40:1) wird **9a** als dunkler, metallisch glänzender Feststoff (0.333 g, ca. 54 %) erhalten, der in dieser Form weiter eingesetzt werden kann. Eine analytische Probe erscheint nach FC (50 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 40:1, *R_f* = 0.38) und Kristallisation (MeOH) in Form dünner roter Nadeln, die unter teilweiser Zersetzung bei 215–217 °C schmelzen.

¹H NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 10.65 (br. s, 1 H; OH), 6.25 (s, 1 H), 6.01 (s, 1 H) und 5.57 (s, 1 H; *I*-, 8-, 9-H), 2.79–2.76 (m, 1 H), 2.66–2.42 (m, 4 H), 2.24–2.29 (m, 1 H), 1.97–1.87 (m, 3 H) und 1.45–1.32 (m, 2 H; CH₂ und CH), 1.12 (q, ²*J*_{H,H} = ³*J*_{H,H} = 12.4 Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 170.0 (s, C-2), 168.8 (s), 162.2 (s) und 158.9 (s, C-7, -8a, -9a), 115.4 (s) und 114.7 (s, C≡N), 117.9 (s), 114.9 (s) und 103.0 (s, C-1, -8, -9), 67.2 (s, C-11), 35.6 (d) und 35.1 (d, C-4a, -10a), 35.9 (t), 29.0 (t), 29.0 (t), 28.8 (t) und 28.3 (t, C-3, -4, -5, -6, -10).

MS (EI):

m/z [%]: 264 (100) $[M]^+$.

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 458 (49 600).

IR (KBr):

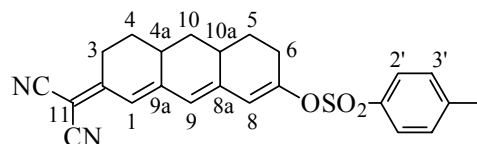
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3213 (w, O-H), 2227 (s), 2207 (s, C≡N), 1607 (s), 1537 (vs), 1533 (vs), 1530 (vs), 1491 (vs), 1335 (s), 1170 (vs), 887 (s).

C₁₇H₁₆N₂O (264.33)

ber.: C 77.25 H 6.10 N 10.60

gef.: C 77.22 H 6.01 N 10.50.

6.3.1.1.3 (2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-*p*-toluolsulfonyloxy-2-anthryliden)methan-dicarbonitril (**9b**)



9b

Eine Suspension der Hydroxyverbindung **9a** (s. Vers. 6.3.1.1.2) (1.00 g, ca. 3.78 mmol) und *p*-Toluolsulfonylchlorid (0.865 g, 4.54 mmol) in wasserfreiem CHCl₃ (20 mL) wird bei 0 °C binnen ca. 2 min tropfenweise mit wasserfreiem Pyridin (1 mL, 12.40 mmol) versetzt und langsam innerhalb von 12 h auf 25 °C erwärmt. Der Ansatz wird auf eine Mischung aus gestoßenem Eis (ca. 20 mL) und konz. HCl (1 mL) gegossen und mit CHCl₃ (30 mL) versetzt. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 20 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Aus dem durch FC (100 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 20:4:1, R_f = 0.37) erhaltenen viskosen Öl wird **9b** durch Heißextraktion (Diethylether) als gelber Feststoff (0.603 g, 38 %) mit einem Schmp. von 158 °C erhalten. (Eine für synthetische Zwecke ausreichend reine Substanz wird durch Säulenfiltration des Rohprodukts (ca. 20 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 40:1) in etwa 80 % Ausbeute erhalten.)

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.83–7.80 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 7.39–7.37 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.52 (s, 1 H), 6.01 (s, 1 H) und 5.91 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1 H; 1-, 8-, 9-H); 2.49 (s, 3 H; CH₃), 3.07–3.01 (m, 1 H), 2.58–2.31 (m, 5 H), 2.08–2.02 (m, 1 H), 1.99–1.90 (m, 2 H) und 1.52–1.39 (m, 2 H; CH₂ und CH), 1.19 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 169.5 (s, C-2), 157.3 (s), 155.2 (s), 149.0 (s), 145.7 (s) und 133.0 (s, C-7, -8a, -9a, -1', -4'), 129.0 (d) und 128.2 (d, C-2', -3'), 125.9 (s), 120.7 (s) und 118.3 (s, C-1, -8, -9), 113.7 (s) und 113.0 (s, C≡N), 76.4 (s, C-11), 35.9 (d) und 34.8 (d, C-4a, -10a), 36.0 (t), 29.5 (t), 29.4 (t), 28.8 (t) und 28.6 (t, C-3, -4, -5, -6, -10), 21.8 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 418 (94) [M]⁺, 263 (100).

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 404 (49 500).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 2218 (s), 2210 (s, C≡N), 1554 (vs), 1514 (vs), 1367 (s), 1199 (s), 1080 (s), 846 (s).

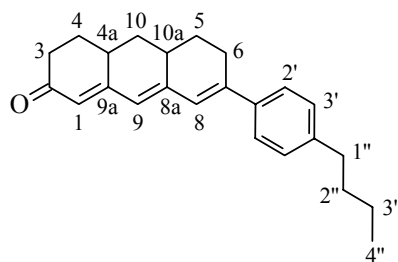
C₂₄H₂₂N₂O₃S (418.51)

ber.: C 68.88 H 5.30 N 6.69 S 7.66

gef.: C 68.68 H 5.08 N 6.42 S 7.68.

6.3.1.2 Planar fixierte Heptamethinmerocyanine mit Keto-Akzeptorgruppe

6.3.1.2.1 7-(4-Butylphenyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10a)



10a

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird *tert*-BuLi (15 % in *n*-Pentan, 4.20 mL, 6.49 mmol) tropfenweise binnen 30 min zu einer Lösung von *p*-Brom-butylbenzol (0.57 mL, 3.23 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) gegeben und der Ansatz für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Zugabe einer Lösung des vinylogenen Esters **8a** (0.680 g, 2.95 mmol) in demselben Lösungsmittel (20 mL) innerhalb von 40 min wird die Mischung binnen 12 h langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Daraufhin wird ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL) zugegeben, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen. Nach dem Schütteln mit verd. HOAc (20 %, 50 mL) wird mit Wasser ($2 \times 50\text{ mL}$) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und das Rohprodukt durch FC (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 10:2:1, $R_f = 0.16$) gereinigt. Nach Heißextraktion (*n*-Pentan) liegt **10a** als hellgelber Feststoff (0.532 g, 54 %) mit einem Schmelzpunkt von $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3):

$\delta[\text{ppm}] = 7.42\text{--}7.40$ ($\underline{\text{AA}}'\underline{\text{XX}}'$, 2 H; 2'-H), $7.18\text{--}7.16$ ($\text{AA}'\underline{\text{XX}}$, 2 H; 3'-H), 6.63 (d, $^4J_{8,9} = 2.0\text{ Hz}$, 1 H; 8-H), 6.12 (s, 1 H; 9-H), 5.82 (s, 1 H; 1-H), 2.76–2.70 (m, 1 H; 6- H_{eq}), 2.61 (t, $^3J_{1'',2''} = 7.7\text{ Hz}$, 2 H; 1''-H), 2.66–2.37 (m, 5 H; 3-, 4a-, 10a-H, 6- H_{ax}), 2.12–1.97 (m, 3 H; 4-, 5-, 10- H_{eq}), 1.79–1.68 (m, 1 H; 4- H_{ax}), 1.64–1.56 (m, 2 H; 2''-H), 1.48 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1\text{ Hz}$, 1 H; 5- H_{ax}), 1.40–1.33 (m, 2 H; 3''-H), 1.27 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 1 H; 10- H_{ax}), 0.93 (t, $^3J_{4'',3''} = 7.4\text{ Hz}$, 3 H; 4''-H).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

$\delta[\text{ppm}] = 143.3$ (s, C-4'), 137.5 (s, C-1'), 128.6 (d, C-3'), 125.2 (d, C-2'), 37.9 (t, C-3), 36.9 (t, C-10), 36.0 (d, C-4a), 35.8 (d, C-10a), 35.3 (t, C-1''), 33.5 (t, C-2''), 30.3 (t, C-4), 30.0 (t, C-5), 28.0 (t, C-6), 22.3 (t, C-3''), 13.9 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 332 (100) $[M]^+$, 304 (28).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

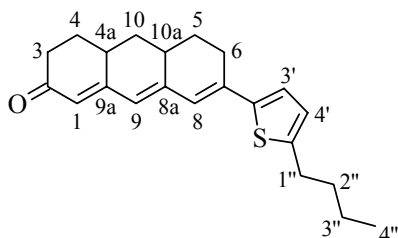
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1650$ (vs, C=O), 1578 (vs), 1201 (m), 1170 (m), 907 (m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.48)

ber.: C 86.70 H 8.49

gef.: C 86.68 H 8.63.

6.3.1.2.2 7-(5-Butyl-2-thienyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10b)



10b

Zu einer Lösung von *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 1.65 mL, 2.64 mmol) und TMEDA (0.36 mL, 2.39 mmol) in wasserfreiem Diethylether (10 mL) wird bei 25 °C innerhalb von ca. 5 min 2-Butylthiophen (0.336 g, 2.40 mmol) getropft und der Ansatz anschließend für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das so erhaltene Lithiumsalz wird bei –80 °C binnen 20 min über eine Spritze zu einer Lösung des vinylogenen Esters **8a** (0.500 g, 2.17 mmol) in wasserfreiem THF (20 mL) gegeben und der Ansatz für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach langsamem Erwärmen auf 25 °C innerhalb von 12 h wird ges. NH_4Cl -Lsg. (5 mL) zugegeben, die wäßrige Phase mit Diethylether (3×30 mL) extrahiert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

entfernt. Der Rückstand wird in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, mit 2N HCl (50 mL) geschüttelt, mit ges. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) sowie Wasser (2×50 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Die Reinigung des Rohprodukts durch FC (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 5:2:1, $R_f = 0.45$) und Heißextraktion (*n*-Pentan) ergibt **10b** als gelben Feststoff (0.147 g, 20 %), der bei 101 °C schmilzt.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 6.96 (d, $^3J_{3',4'} = 3.6$ Hz, 1 H; 3'-H), 6.69 (d, $^3J_{4',3'} = 3.6$ Hz, 1 H; 4'-H), 6.51 (d, $^4J_{8,9} = 1.8$ Hz, 1 H; 8-H), 6.08 (s, 1 H; 9-H), 5.80 (s, 1 H; 1-H), 2.80–2.71 (m, 3 H; 6- H_{eq} , 1''-H), 2.57–2.34 (m, 5 H; 3-, 4a-, 10a-H, 6- H_{ax}), 2.00–1.94 (m, 3 H; 4-, 5-, 10- H_{eq}), 1.77–1.61 (m, 3 H; 4- H_{ax} , 2''-H), 1.51–1.34 (m, 3 H; 5- H_{ax} , 3''-H), 1.24 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 1 H; 10- H_{ax}), 0.93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3 H; 4''-H).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 146.9 (s, C-5'), 142.3 (s, C-2'), 125.0 (d, C-4'), 124.2 (d, C-3'), 37.9 (t, C-3), 36.9 (t, C-10), 35.9 (d, C-4a), 35.7 (d, C-10a), 33.6 (t, C-2''), 30.2 (t, C-4), 30.0 (t, C-1''), 29.5 (t, C-5), 27.7 (t, C-6), 22.1 (t, C-3''), 13.8 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 338 (100) $[M]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

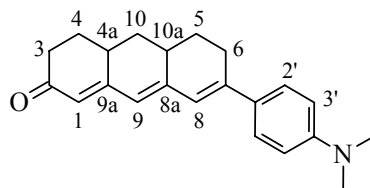
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1646 (vs, C=O), 1575 (vs), 1561 (s), 1383 (m), 1253 (m), 1198 (m).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{OS}$ (338.51)

ber.: C 78.06 H 7.74 S 9.47

gef.: C 77.93 H 7.83 S 9.50.

6.3.1.2.3 7-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10c)



10c

Eine Lösung von *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (0.710 g, 3.55 mmol) in wasserfreiem Diethylether (15 mL) wird innerhalb von 10 min derart zu *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 2.67 mL, 4.26 mmol) und TMEDA (0.64 mL, 4.24 mmol) gegeben, daß die Temp. des Ansatzes 20 °C nicht überschreitet. Nach 45minütigem Rühren bei dieser Temp. wird die erhaltene Lösung über eine Spritze binnen 40 min zu einer auf –40°C gekühlten Suspension des vinylogenen Esters **8a** (0.400 g, 1.74 mmol) in wasserfreiem THF (20 mL) gegeben und die Mischung für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach langsamen Erwärmen auf 25 °C innerhalb von 15 h wird ges. NH₄Cl-Lsg. zugegeben, die erhaltene Suspension mit CHCl₃ (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO₄). Durch FC (150 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 3:3:1, *R_f* = 0.30) und Kristallisation (Toluol, mit wenigen Tropfen CHCl₃) wird **10c** in Form dünner roter Nadeln (0.278 g, 50 %) erhalten, die einen Schmp. von 267 °C aufweisen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.45–7.42 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.72–6.68 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.58 (d, ⁴*J*_{8,9} = 2.1 Hz, 1 H; 8-H), 6.09 (s, 1 H; 9-H), 5.80 (s, 1 H; 1-H), 2.99 (s, 6 H; 2 × CH₃), 2.77 (ddd, ²*J*_{H,H} = 17.6, ³*J*_{H,H} = 4.9, 2.2 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.60–2.38 (m, 5 H; 3-, 4a-, 10a-H, 6-H_{ax}), 2.12–1.97 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.80–1.69 (m, 1 H; 4-H_{ax}), 1.49 (dq, ²*J*_{H,H} = ³*J*_{H,H} = 12.8, ³*J*_{H,H} = 4.9 Hz, 1 H; 5-H_{ax}), 1.28 (q, ²*J*_{H,H} = ³*J*_{H,H} = 12.4 Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 150.5 (s, C-4'), 127.7 (s, C-1'), 126.3 (d, C-2'), 112.1 (d, C-3'), 40.3 (q, CH₃), 38.0 (t, C-3), 37.1 (t, C-10), 36.1 (d) und 35.9 (d, C-4a, -10a), 30.4 (t, C-4), 30.1 (t, C-5), 27.7 (t, C-6).

MS (EI):

m/z [%]: 319 (100) $[M]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

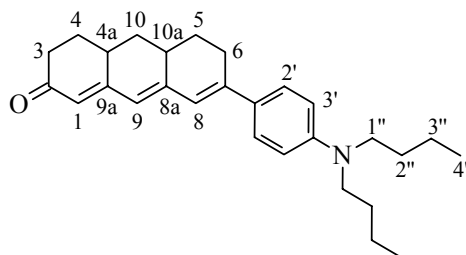
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1653 (s, C=O), 1612 (s), 1567 (vs), 1542 (s), 1525 (s), 1446 (m), 1374 (s), 1256 (m), 1170 (s).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}$ (319.45)

ber.: C 82.72 H 7.89 N 4.39

gef.: C 82.81 H 8.00 N 4.24.

6.3.1.2.4 7-(4-*N,N*-Dibutylaminophenyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10d)



10d

Innerhalb von 5 min wird *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 3.60 mL, 5.8 mmol) bei -78 °C tropfenweise zu einer Lösung von *p*-Brom-*N,N*-dibutylanilin^[81] in wasserfreiem THF (20 mL) gegeben und die erhaltene weiße Suspension für 2 h bei dieser Temp. gerührt. Bei der Zugabe einer Lösung des vinylogenen Esters **8a** (1.10 g, 4.78 mmol) in wasserfreiem THF (10 mL) innerhalb von 30 min bei -78 °C wird eine orangefarbene Lösung erhalten, die langsam binnen 12 h auf 25 °C erwärmt wird. Diese wird mit ges. NH_4Cl -Lsg. (50 mL) versetzt, mit Diethylether extrahiert (3×50 mL) und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4). Zweimalige FC des Rohprodukts (200 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 5:2:1, $R_f = 0.38$) und Heißextraktion (Diethylether) liefern **10d** als gelben Feststoff (0.653 g, 31 %), der bei 157 – 159 °C schmilzt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.41–7.39 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.62–6.56 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.55 (s, 1 H; 8-H), 6.06 (s, 1 H; 9-H), 5.79 (s, 1 H; 1-H), 3.29 (t, $^3J_{1'',2''} = 7.6$ Hz, 4 H; 1''-H), 2.75 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 17.6$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$, 2.0 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.58–2.35 (m, 5 H; 3-, 4a-, 10a-H, 6-H_{ax}), 2.09–1.94 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.77–1.66 m, 1 H; 4-H_{ax}), 1.61–1.53 (m, 4 H; 2''-H), 1.45 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 1 H; 5-H_{ax}), 1.38–1.30 (m, 4 H; 3''-H), 1.25 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.5$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}), 0.96 (t, $^3J_{4'',3''} = 7.3$ Hz, 6 H; 4''-H).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 148.2 (s, C-4'), 126.5 (d, C-2'), 126.2 (s, C-1'), 111.2 (d, C-3'), 50.7 (t, C-1''), 37.9 (t, C-3), 37.0 (t, C-10), 36.0 (d, C-4a), 35.9 (d, C-10a), 30.3 (t, C-4), 30.1 (t, C-5), 29.4 (t, C-2''), 27.6 (t, C-6), 20.3 (t, C-3''), 14.0 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 403 (100) [M]⁺•, 360 (38).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

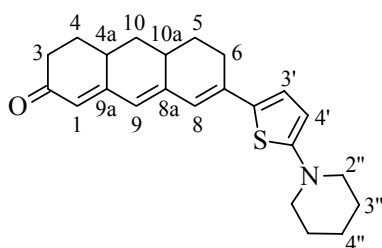
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 1649 (vs, C=O), 1609 (s), 1568 (vs), 1520 (vs), 1371 (s), 1201 (s), 898 (s).

C₂₈H₃₇NO (403.61)

ber.: C 83.33 H 9.24 N 3.47

gef.: C 83.35 H 9.26 N 3.21.

6.3.1.2.5 7-(5-Piperidino-2-thienyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10e)

**10e**

2-Piperidinothiophen^[82] (1.450 g, 8.67 mmol) wird bei 25 °C binnen 5 min tropfenweise zu einer Lösung von *n*-BuLi (15% in *n*-Hexan, 6.50 mL, 10.40 mmol) und TMEDA (1.70 mL, 11.26 mmol) in wasserfreiem Diethylether (10 mL) gegeben und der Ansatz für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Die erhaltene Suspension wird über eine Spritze zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung des vinylogenen Esters **8a** (1.000 g, 4.34 mmol) in wasserfreiem THF (40 mL) gegeben. Die Reaktion wird analog zu dem in Vers. 6.3.1.2.3 beschriebenen Verfahren weitergeführt sowie unter Verwendung von 30 mL NH₄Cl-Lsg aufgearbeitet. Nach FC des Rohprodukts (200 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 3:3:1, *R_f* = 0.32) und Heißextraktion (MeOH) wird **10e** als dunkelroter Feststoff (0.221 g, 14 %) mit einem Schmp. von 226 °C erhalten.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.88 (d, $^3J_{3',4'} = 4.1$ Hz, 1 H; 3'-H), 6.30 (s, 1 H; 8-H), 6.02 (s, 1 H; 9-H), 5.94 (d, $^3J_{4',3'} = 4.1$ Hz, 1 H; 4'-H), 5.77 (s, 1 H; 1-H), 3.19 (t, $^3J_{2'',3''} = 5.6$ Hz, 4 H; 2''-H), 2.73 (ddd, $^2J_{H,H} = 17.4$, $^3J_{H,H} = 4.8$, 2.1 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.61–2.36 (m, 5 H; 3-, 4a-, 10a-H, 6-H_{ax}), 2.10–2.04 (m, 1 H; 4-H_{eq}), 2.00–1.93 (m, 2 H; 5-, 10-H_{eq}), 1.78–1.67 (m, 5 H; 4-H_{ax}, 3''-H), 1.61–1.56 (m, 2 H; 4''-H), 1.45 (dq, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 1 H; 5-H_{ax}), 1.26 (q, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.4$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 160.3²³ (s, C-5'), 129.2 (s, C-2'), 125.6 (d, C-3'), 104.1 (d, C-4'), 51.6 (t, C-2''), 37.9 (t, C-3), 37.0 (t, C-10), 36.1 (d, C-4a), 35.9 (d, C-10a), 30.4 (t, C-4), 29.6 (t, C-5), 27.1 (t, C-6), 25.1 (t, C-3''), 23.7 (t, C-4'').

²³ s. Fußnote zu Tabelle 24, S. 114.

MS (EI):

m/z [%]: 365 (100) $[M]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

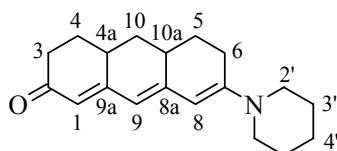
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1639 (s, C=O), 1582 (vs), 1562 (vs), 1475 (vs), 1443 (vs), 1378 (vs).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NOS}$ (365.53)

ber.: C 75.57 H 7.44 N 3.83 S 8.77

gef.: C 75.54 H 7.55 N 3.71 S 8.65.

6.3.1.2.6 7-Piperidino-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (12)



12

Eine Lösung des Triflats **8b** (s. Vers. 6.3.1.1.1) (1.460 g, 4.19 mmol) und Piperidin (0.5 mL, 5.06 mmol) in wasserfreiem CH_3CN (20 mL) wird bei 25 °C zügig in kleinen Portionen mit Natriumhydrid (Suspension in Mineralöl, ca. 50 %, 0.240 g, ca. 5 mmol) versetzt und der Ansatz für 30 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C und Zugabe von Wasser (5 mL) werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in CHCl_3 (150 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (100 mL) gewaschen und die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4). Die durch FC des Rohprodukts (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 3:3:2, R_f = 0.27) erhaltenen sauberen Produktfraktionen werden am Rotationsverdampfer vorsichtig auf ca. 10 mL (überwiegend Toluol) eingeeengt. Hieraus kristallisiert **12** in Form dünner gelber Nadeln (0.363 g, 31 %) aus, die bei 240 °C unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 5.77 (s, 1 H; 9-H), 5.65 (s, 1 H; 1-H), 5.34 (s, 1 H; 8-H), 3.41–3.15 (m, 4 H; 2'-H), 2.58–2.28 (m, 6 H; 3-, 4a-, 6-, 10a-H), 2.06–1.89 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.76–1.58 (m, 7 H; 4-H_{ax}, 3'-, 4'-H), 1.44 (dq, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.7$, $^3J_{H,H} = 5.0$ Hz, 1 H; 5-H_{ax}), 1.24 (q, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.3$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 47.5 (t, C-2'), 37.7 (t, C-3), 37.0 (t, C-10), 36.3 (d, C-4a), 35.8 (d, C-10a), 30.5 (t, C-4), 30.1 (t, C-5), 27.7 (t, C-6), 25.4 (t, C-3'), 24.4 (t, C-4').

MS (EI):

m/z [%]: 283 (100) [M]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 1622 (s, C=O), 1549 (vs), 1527 (vs), 1173 (vs).

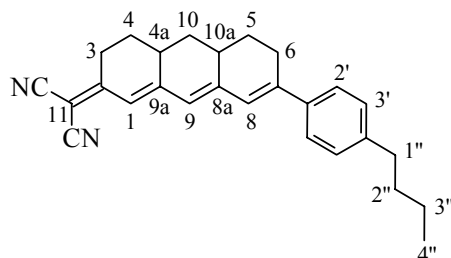
C₁₉H₂₅NO (283.41)

ber.: C 80.52 H 8.89 N 4.94

gef.: C 80.41 H 8.89 N 4.91.

6.3.1.3 Planar fixierte Heptamethinmerocyanine mit Dicyanomethylen- oder 1,3-Diethyl-2-thioxodihydropyrimidin-4,6-dionyliden-Akzeptorgruppe

6.3.1.3.1 [2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(4-butylphenyl)-2-anthryliden]methandicarbonitril (**11a**)



11a

Eine Lösung des Ketons **10a** (s. Vers. 6.3.1.2.1) (0.200 g, 0.60 mmol) in wasserfreiem DMF (5 mL) wird mit Malonitril (0.050 g, 0.76 mmol) und dem Katalysator (0.05 g Piperidin und 0.03 g HOAc in DMF, 2 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt. Nach 4 h wird weiteres Malonitril (0.02 g, 0.3 mmol) zugefügt und der Ansatz für weitere 17 h bei der angegebenen Temp. gerührt. Das DMF wird aus der erkalteten Mischung im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen. Nach Waschen mit angesäuertem Wasser (30 mL, mit wenigen Tropfen konz. HCl), Wasser (2 × 50 mL) und Trocknen der organischen Phase (MgSO₄) wird **11a** durch zweifache FC (1. 50 g SiO₂; CHCl₃/Cyclohexan 1:1, *R_f* = 0.28, 2. 50 g SiO₂; CHCl₃) und Kristallisation (Cyclohexan) als Hemihydrat in Form orangefarbener Täfelchen (0.144 g, 63 %) erhalten, die bei 129 °C schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.45–7.42 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 7.20–7.18 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.68 (d, ⁴*J*_{8,9} = 2.0 Hz, 1 H; 8-H), 6.56 (s, 1 H; 1-H), 6.19 (s, 1 H; 9-H), 3.06–3.00 (m, 1 H; 3-H_{eq}), 2.81–2.76 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.70–2.49 (m, 6 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-, 10a-, 1''-H), 2.09–1.98 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.42 (s, 1 H; H₂O), 1.64–1.19 (m, 7 H; 4-, 5-, 10-H_{ax}, 2'', 3''-H), 0.93 (t, ³*J*_{4'',3''} = 7.4 Hz, 3 H; 4''-H).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 143.9 (s, C-4'), 137.1 (s, C-1'), 128.7 (d, C-3'), 125.4 (d, C-2'), 114.2 (s) und 113.5 (s, C≡N), 36.7 (t, C-10), 36.2 und 35.9 (d, C-4a, -10a), 35.4 (t, C-1''), 33.5 (t,

C-2''), 29.9 (t, C-5), 29.6 (t, C-3), 28.8 (t, C-4), 28.0 (t, C-6), 22.3 (t, C-3''), 13.9 (q, C-4'').

MS (EI, 70 eV):

m/z [%]: 380 (100) $[M]^+$, 337 (36).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

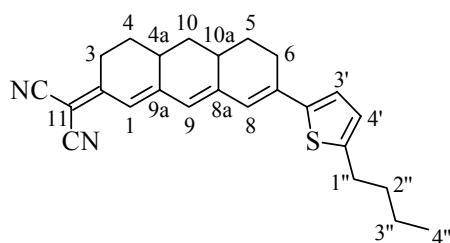
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2215 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1538 (vs), 1505 (vs), 1336 (m), 1185 (s), 912 (m).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (389.54)

ber.: C 83.25 H 7.50 N 7.19

gef.: C 83.32 H 7.39 N 6.93.

6.3.1.3.2 [2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(5-butyl-2-thienyl)-2-anthryliden]methan-dicarbonitril (**11b**)



11b

Die Umsetzung des Ketons **10b** (s. Vers. 6.3.1.2.2) (0.400 g, 1.18 mmol) mit Malonitril (0.156 g, 2.36 mmol) und dem Katalysator (0.05 g Piperidin und 0.03 g HOAc in DMF, 2 mL) in wasserfreiem DMF (15 mL) erfolgt analog zu dem in Vers. 6.3.1.3.1 beschriebenen Verfahren innerhalb von 18 h. Nach Entfernen des DMF im Hochvakuum wird der Rückstand in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen, mit angesäuertem Wasser (50 mL, mit 3 mL konz. HCl) und ges. NaCl-Lsg. (2×80 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) wird das Rohprodukt durch FC (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 15:2:1, $R_f = 0.46$) gereinigt. Heißextraktion (*n*-Pentan) liefert **11b** als rotes Pulver (0.157 g, 34 %), das einen Schmp. von 171 °C aufweist.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.02 (d, $^3J_{3',4'} = 3.7$ Hz, 1 H; 3'-H), 6.72 (d, $^3J_{4',3'} = 3.7$ Hz, 1 H; 4'-H), 6.54 (d, $^4J_{8,9} = 1.7$ Hz, 1 H; 8-H), 6.52 (s, 1 H; 1-H), 6.14 (s, 1 H; 9-H), 3.02–2.98 (m, 1 H; 3-H_{eq}), 2.82–2.76 (m, 3 H; 6-H_{eq}, 1''-H), 2.62–2.46 (m, 4 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-, 10a-H), 2.05–1.96 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.70–1.61 (m, 2 H; 2''-H), 1.53–1.35 (m, 4 H; 4-, 5-H_{ax}, 3''-H), 1.24 (q, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.4$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}), 0.94 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 3 H; 4''-H)

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 148.1 (s, C-5'), 142.0 (s, C-2'), 125.4 (d, C-4'), 125.2 (C-3'), 114.3 (s) und 113.6 (s, $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$), 36.6 (t, C-10), 36.2 (d, C-4a), 35.8 (d, C-10a), 33.6 (t, C-2''), 30.1 (t, C-1''), 29.5 (t, C-3), 29.4 (t, C-5), 28.7 (t, C-4), 27.8 (t, C-6), 22.1 (t, C-3''), 13.8 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 386 (100) [M]⁺•, 343 (44).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

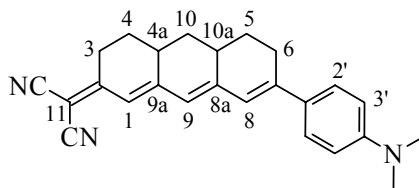
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2217 (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1527 (vs), 1507 (vs), 1455 (s), 1448 (vs), 1338 (s), 1184 (s), 898 (s).

C₂₅H₂₆N₂S (386.56)

ber.: C 77.68 H 6.78 N 7.25 S 8.30

gef.: C 77.70 H 6.86 N 7.21 S 8.41.

6.3.1.3.3 [2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-2-anthryli-den]methandicarbonitril (**11c**)



11c

Eine Lösung von Malonitril (0.080 g, 1.21 mmol), Piperidin (0.35 mL), HOAc (0.15 mL) und Ac₂O (0.2 mL) in wasserfreiem DMF (3 mL) wird mit dem Keton **10c** (s. Vers. 6.3.1.2.3) (0.240 g, 0.75 mmol) – gelöst in dem gleichen Lösungsmittel (20 mL) – versetzt und für 24 h bei 80 °C gerührt. Das erkaltete DMF wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (150 mL) aufgenommen, mit Wasser (2 × 50 mL) gewaschen und die organische Phase getrocknet (MgSO₄). Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch FC (50 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 3:3:1, *R_f* = 0.69) sowie Heißextraktion (EtOH) und liefert **11c** in Form blauer Mikrokristalle (0.052 g, 19 %), die bei 259 °C schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.48–7.46 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.71–6.69 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.65 (d, ⁴*J*_{8,9} = 1.9 Hz, 1 H; 8-H), 6.53 (s, 1 H; 1-H), 6.16 (s, 1 H; 9-H), 3.02 (s, 6 H; 2 × CH₃), 3.05–3.00 (m, 1 H; 3-H_{eq}), 2.85–2.80 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.65–2.50 (m, 4 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-, 10a-H), 2.07–1.97 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.52–1.45 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}), 1.25 (q, ²*J*_{H,H} = ³*J*_{H,H} = 12.4 Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 150.9 (s, C-4'), 127.0 (s, C-1'), 126.7 (d, C-2'), 114.7 (s) und 113.9 (s, C≡N), 112.0 (d, C-3'), 40.3 (q, CH₃), 36.8 (t, C-10), 36.4 (d) und 36.1 (d, C-4a, -10a), 30.0 (t, C-5), 29.6 (t, C-3), 28.9 (t, C-4), 27.7 (t, C-6).

MS (EI, 70 eV):

m/z [%]: (367) [*M*]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

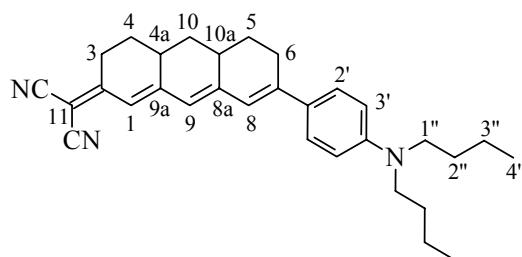
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2220 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1610 (s), 1521 (vs), 1509 (vs), 1374 (s), 1179 (s), 1167 (m), 901 (m), 822 (m).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (367.49)

ber.: C 81.71 H 6.86 N 11.43

gef.: C 81.80 H 6.96 N 11.27.

6.3.1.3.4 [2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(4-*N,N*-dibutylaminophenyl)-2-anthryliden]methandicarbonitril (11d)



11d

Wie in Vers. 6.3.1.3.3 beschrieben wird das Keton **10d** (s. Vers. 6.3.1.2.4) (0.160 g, 0.40 mmol) mit Malonitril (0.052 g, 0.79 mmol) und dem Katalysator (0.05 g Piperidin und 0.03 g HOAc in DMF, 2 mL) in wasserfreiem DMF (10 mL) innerhalb von 72 h umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts durch FC (100 g SiO_2 ; CHCl_3 /Cyclohexan 1:1, R_f = 0.38) wird die durch Heißextraktion (Diethylether) erhaltene Lösung des Produkts auf ca. 5 mL eingengt. Beim Abkühlen fällt **11d** allmählich als dunkelblaues Pulver (0.086 g, 76 %) aus und weist einen Schmp. von 231 °C auf.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.45–7.43 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.63 (s, 1 H; 8-H), 6.63–6.61 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.51 (s, 1 H; 1-H), 6.13 (s, 1 H; 9-H), 3.31 (t, $^3J_{1'',2''}$ = 7.6 Hz, 4 H; 1''-H), 3.14–2.98 (m, 1 H; 3- H_{eq}), 2.85–2.80 (m, 1 H; 6- H_{eq}), 2.62–2.47 (m, 4 H; 3-, 6- H_{ax} , 4a-, 10a-H), 2.17–1.96 (m, 3 H; 4-, 5-, 10- H_{eq}), 1.62–1.42 (m, 6 H; 4-, 5- H_{ax} , 2''-H), 1.41–1.32 (m, 4 H; 3''-H), 1.27 (q, $^2J_{\text{H,H}}$ = $^3J_{\text{H,H}}$ = 12.4 Hz, 1 H; 10- H_{ax}), 0.96 (t, $^3J_{4'',3''}$ = 7.3 Hz, 6 H; 4''-H).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

$\delta[\text{ppm}] = 148.7$ (s, C-4'), 126.9 (d, C-2'), 125.6 (s, C-1'), 114.8 (s) und 114.0 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 111.3 (d, C-3'), 50.7 (t, C-1''), 36.8 (t, C-10), 36.4 (d, C-4a), 36.1 (d, C-10a), 29.9 (t, C-5), 29.6 (t, C-3), 29.5 (t, C-2''), 28.9 (t, C-4), 27.6 (t, C-6), 20.3 (t, C-3''), 14.0 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 451 (100) $[M]^+$, 408 (59), 366 (38), 352 (12).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

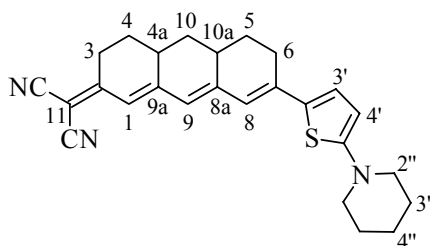
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2209$ (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1607 (m), 1519 (vs), 1485 (vs), 1451 (s), 1361 (s), 1335 (s), 1326 (s), 1183 (vs).

$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_3$ (451.65)

ber.: C 82.44 H 8.26 N 9.30

gef.: C 82.46 H 8.34 N 9.19.

6.3.1.3.5 2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(5-piperidino-2-thienyl)-2-anthryliden]methandicarbonitril (11e)



11e

Eine Lösung des Ketons **10e** (s. Vers. 6.3.1.2.5) (0.170 g, 0.47 mmol), HOAc (0.1 mL), Ac_2O (0.05 mL) und Piperidin (0.6 mL) in wasserfreiem DMF (20 mL) wird bei 80°C binnen 44 h portionsweise mit Malonitril (5×0.025 g, 1.83 mmol) versetzt. Nach Aufarbeitung (vgl. Vers. 6.3.1.3.1), FC des Rohprodukts (50 g SiO_2 ; CHCl_3 , $R_f = 0.18$) und Heißextraktion (EtOH) werden blaue Mikrokristalle (0.098 g, 51 %) erhalten, die bei $238\text{--}240^\circ\text{C}$ schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.97 (d, $^3J_{4',3'} = 4.1$ Hz, 1 H; 4'-H), 6.46 (s, 1 H; 1-H), 6.30 (s, 1 H; 8-H), 6.06 (s, 1 H; 9-H), 5.97 (d, $^3J_{3',4'} = 4.1$ Hz, 1 H; 3'-H), 3.24 (t, $^3J_{2'',3''} = 5.5$ Hz, 4 H; 2''-H), 2.96 (ddd, $^2J_{H,H} = 17.6$, $^3J_{H,H} = 3.8$, 2.3 Hz, 1 H; 3-H_{eq}), 2.78 (ddd, $^2J_{H,H} = 17.5$, $^3J_{H,H} = 4.7$, 2.2 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.52–2.45 (m, 4 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-, 10a-H), 2.01–1.93 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.74–1.69 (m, 4 H; 3''-H), 1.64–1.59 (m, 2 H; 4''-H), 1.51–1.41 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}), 1.24 (q, $^2J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 12.4$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 161.1 (s, C-5'), 128.4 (s, C-2'), 127.4 (d, C-3'), 115.0 (s) und 114.2 (s, $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$), 104.4 (d, C-4'), 51.1 (t, C-2''), 36.8 (t, C-10), 36.4 (d, C-4a), 36.2 (d, C-10a), 29.5 (2 × t, C-3, -5), 28.9 (t, C-4), 27.3 (t, C-6), 25.0 (t, C-3''), 23.7 (t, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 413 (100) [M]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

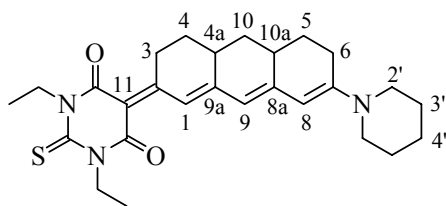
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2211 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1538 (s), 1506 (s), 1470 (s), 1440 (s), 1182 (s).

C₂₆H₂₇N₃S (413.59)

ber.: C 75.51 H 6.58 N 10.16 S 7.75

gef.: C 75.33 H 6.63 N 10.00 S 7.74.

6.3.1.3.6 1,3-Diethyl-2-thioxodihydropyrimidin-4,6-dionyliden)-7-piperidino-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen (13)



13

In wasserfreiem Toluol (50 mL) wird das vinyloge Amid **12** (s. Vers. 6.3.1.2.6) (0.55 g, 1.94 mmol) mit *N,N*-Diethylthiobarbitursäure (1.940 g, 9.69 mmol) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (0.1 mL, 0.59 mmol) für 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch FC (200 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 20:1, *R_f* = 0.34) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird für 12 h heiß extrahiert (Diethylether). Die erhaltene grüne Lösung wird verworfen und die Heißeextraktion mit dem gleichen Lösungsmittel bis zur Vollständigkeit fortgesetzt. Hieraus wird **13** als dunkelgrüner Feststoff (0.564 g, 63 %) erhalten, der nach 12stündigem Trocknen (80 °C im Hochvakuum) bei 261 °C schmilzt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.92 (s, 1 H; 1-H), 6.08 (s, 1 H; 9-H), 5.75 (s, 1 H; 8-H), 4.52–4.65 (m, 4 H; 2 × N-CH₂), 3.58–3.57 (m, 4 H; 2''-H), 3.37 (ddd, ²*J*_{H,H} = 18.9, ³*J*_{H,H} = 3.9, 2.5 Hz, 1 H; 3-H_{eq}), 2.96–2.87 (m, 1 H; 3-H_{ax}), 2.69 (ddd, ²*J*_{H,H} = 17.4, ³*J*_{H,H} = 4.8, 1.9 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.57–2.42 (m, 3 H; 4a-, 10a-H, 6-H_{ax}), 2.06–2.02 (m, 1 H; 5-H_{eq}), 1.93–1.88 (m, 2 H; 4-, 10-H_{eq}), 1.75–1.73 (m, 6 H; 3''-, 4''-H), 1.58–1.41 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}), 1.31 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6 H; 2 × CH₃), 1.24 (q, ²*J*_{H,H} = ³*J*_{H,H} = 12.3 Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 176.3 (s, C=S), 161.3 (s, C=O), 49.1 (t, C-2''), 43.1 (t, N-CH₂), 37.0 (d, C-4a), 36.7 (t, C-10), 35.9 (d, C-10a), 32.5 (t, C-3), 30.7 (t, C-4), 29.0 (t, C-5), 28.1 (t, C-6), 26.3 (t, C-3''), 23.9 (t, C-4''), 12.9 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 465 (100) $[M]^{+\bullet}$, 432 (63).

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 624 (87 200); weitere Daten s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

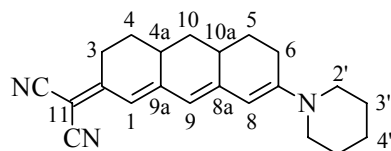
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 1644 (s, C=O), 1610 (s), 1463 (s), 1440 (s), 1372 (s), 1310 (vs), 1157 (vs), 1144 (s), 1112 (s) 1098 (vs), 1000 (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (465.65)

ber.: C 69.64 H 7.58 N 9.02 S 6.89

gef.: C 69.62 H 7.56 N 9.00 S 6.82.

6.3.1.3.7 (2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-piperidino-2-anthryliden)methandicarbonitril (**14**)



14

Eine Lösung des Tosylats **9b** (s. Vers. 6.3.1.1.3) mit für synthetische Zwecke ausreichender Reinheit (0.92 g, ca. 2.2 mmol) in wasserfreiem CH_3CN (20 mL) wird mit Piperidin (0.27 mL, 2.73 mmol) und Natriumhydrid (Suspension in Mineralöl, ca. 50 %, 0.134 g, ca. 2.79 mmol) versetzt. Der Ansatz wird für 14 h unter Rückfluß erhitzt, auf 25 °C abgekühlt und nach der Zugabe von Wasser (5 mL) am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit angesäuertem Wasser (100 mL, mit wenigen Tropfen konz. HCl) gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit CHCl_3 extrahiert (50 mL), die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 × 100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). FC des Rohprodukts (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 10:2:1, R_f = 0.24) und Heißextraktion (MeOH) liefern **14** als blaue Mikrokristalle (0.305 g, ca. 42 %), die bei 258 °C schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.19 (s, 1 H; 1-H), 5.74 (s, 1 H; 9-H), 5.41 (s, 1 H; 8-H), 3.37–3.28 (m, 4 H; 2'-H), 2.82 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 17.4$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$, 2.2 Hz, 1 H; 3-H_{eq}), 2.50 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 16.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$, 2.1 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.44–2.27 (m, 4 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-, 10a-H), 1.95–1.82 (m, 3 H; 4-, 5-, 10-H_{eq}), 1.64–1.54 (m, 6 H; 3'-, 4'-H), 1.46–1.32 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}), 1.16 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 1 H; 10-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 117.1 (s) und 116.2 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 47.8 (t, C-2'), 36.7 (t, C-10), 36.6 (d, C-4a), 35.7 (d, C-10a), 29.7 (t, C-5), 29.4 (t, C-3), 29.2 (t, C-4), 27.7 (t, C-6), 25.8 (t, C-3'), 24.3 (t, C-4').

MS (EI):

m/z [%]: 331 (100) $[M]^+$.

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 594 (248 000); weitere Daten s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 2187 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1490 (vs), 1463 (vs), 1445 (vs), 1420 (vs), 1328 (vs), 1268 (s), 1171 (vs), 1162 (s), 1124 (vs), 1007 (vs).

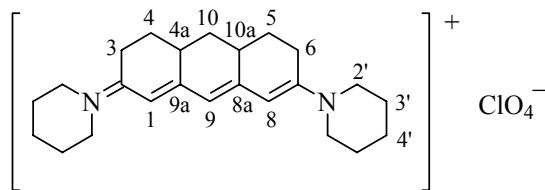
C₂₂H₂₅N₃ (331.46)

ber.: C 79.72 H 7.60 N 12.68

gef.: C 79.69 H 7.62 N 12.56.

6.3.1.4 Ein planar fixiertes Heptamethincyanin

6.3.1.4.1 (7-Piperidino-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-yliden)piperidinium-perchlorat (**15**)



15

Eine Lösung des vinylogenen Amids **12** (s. Vers. 6.3.1.2.6) (0.450 g, 1.59 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (30 mL) wird bei 0 °C binnen 1 min mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (0.282 g, 1.91 mmol) in kleinen Portionen versetzt, wobei die Farbe augenblicklich von gelb nach orange umschlägt. Der Ansatz wird langsam innerhalb von 15 h auf 25 °C erwärmt und tropfenweise mit Diethylether (70 mL) versetzt. Der dunkelgelbe Niederschlag wird abgesaugt und kann nach dem Trocknen im Hochvakuum ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. 0.400 g dieses Zwischenproduktes werden in wasserfreiem Pyridin (5 mL) suspendiert und mit einer Lösung von Piperidin (0.20 mL, 2.02 mmol) in demselben Lösungsmittel (2 mL) versetzt, wobei eine Farbänderung von gelb nach rot beobachtet wird. Nach Zugabe von Triethylamin (0.70 mL, 5.02 mmol) wird der Ansatz für 3 h unter Rückfluß erhitzt und daraufhin das Pyridin weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird in CHCl_3 (50 mL) gelöst, mit HClO_4 (60 %, 3 mL in 50 mL Wasser) sowie NaClO_4 -Lsg. (30 %, 3 × 20 mL) geschüttelt und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Durch FC (50 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 5:2:1) wird zunächst nicht umgesetztes **12** eluiert und anschließend **15** mit CHCl_3 /EtOH 10:1 ($R_f = 0.44$) erhalten (*Gradientenelution*). Das Produkt wird daraufhin durch Heißeextraktion (Diethylether, 3 h) von leichtlöslichen Verunreinigungen befreit. Wechsel des Lösungsmittels zu MeOH liefert eine dunkelrote Lösung, aus der nach Einengen auf ca. 5 mL **15** in Form kleiner blauer Nadeln (0.278 g, ca. 48 %) mit einem Schmelzpunkt von 216–217 °C kristallisiert.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] = 5.94 (s, 1 H; 9-H), 5.75 (s, 2 H; 1-, 8-H), 3.65–3.57 (m, 8 H; 2'-H), 2.78 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 17.2$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$, 2.0 Hz, 2 H; 3-, 6- H_{eq}), 2.57–2.47 (m, 4 H; 3-, 6- H_{ax} , 4a-, 10a-H), 2.10 (dtd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.8$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 2 H; 4-, 5- H_{eq}), 1.99

(td, $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.3$ Hz, 1 H; 10- H_{eq}), 1.82–1.69 (m, 12 H; 3'-, 4'-H), 1.52 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.9$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 2 H; 4-, 5- H_{ax}), 1.24 (q, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 1 H; 10- H_{ax}).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 24, S. 114; weitere Signale:

δ [ppm] = 48.9 (t, C-2'), 35.9 (t, C-10), 35.6 (d, C-4a, -10a), 29.0 (t, C-4, -5), 27.9 (t, C-3,6), 26.2 (t, C-3'), 24.0 (t, C-4').

MS (FAB pos):

m/z [%]: 451 (100) [$\text{Kat.}^+ (\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2^+)$] $^+$.

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 540 (217 000); weitere Daten s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 1496 (vs), 1483 (vs), 1465 (s), 1446 (vs), 1337 (vs), 1176 (vs), 1089 (vs), 1005 (s), 890 (vs).

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (451.00)

ber.: C 63.92 H 7.82 N 6.21

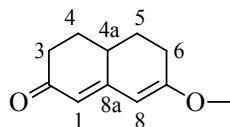
gef.: C 63.87 H 7.90 N 5.81.

6.3.2 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine

6.3.2.1 Planar fixierte Pentamethinkettenbausteine

Das Diketon **16** (s. Schema 19, S. 43) wurde anhand einer Vorschrift aus der Literatur erhalten.^[84]

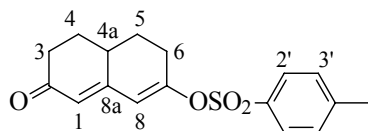
6.3.2.1.1 7-Methoxy-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalin-2-on (**17a**)



17a

Eine Lösung des Diketons **16** (2.00 g, 12.2 mmol) in Toluol (200 mL) und wasserfreiem Methanol (20 mL) wird mit *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.100 g, 0.53 mmol) versetzt und für 10 h am Wasserabscheider nach DEAN-STARK unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des größten Teils der Lösungsmittel wird der Ansatz mit ges. NaHCO₃-Lsg. (50 mL) sowie ges. NaCl-Lsg. (2 × 50 mL) gewaschen und die organische Phase getrocknet (MgSO₄). Nach vollständiger Entfernung der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer sowie im Hochvakuum und Kristallisation des Rückstands (*n*-Pentan) liegt **17a** als blaßgelber Feststoff (1.8 g, 83 %) vor, der bei 94 °C schmilzt (Lit.^[19]: 39 %, Schmp. 94–95 °C).

6.3.2.1.2 7-*p*-Toluolsulfonyloxy-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalin-2-on (**17b**)



17b

Eine Suspension von *p*-Toluolsulfonylchlorid (1.020 g, 5.35 mmol) und dem Diketon **16** (0.800 g, 4.88 mmol) in wasserfreiem THF (20 mL) wird bei 25 °C binnen ca. 2 min tropfenweise mit Triethylamin (0.84 mL, 6.03 mmol) versetzt und der Ansatz für 12 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Filtration und Entfernung der flüchtigen Bestandteile des Filtrats am Rotationsverdampfer sowie im Hochvakuum wird durch FC des Rückstands (100 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 10:2:1, *R_f* = 0.23) ein viskoses gelbes Öl erhalten, das in wenigen

Tropfen CH₂Cl₂ aufgenommen und in eine Extraktionshülse übergeführt wird. Heißextraktion (*n*-Pentan) liefert **17b** als blaßgelben Feststoff (0.588 g, 38 %) mit einem Schmp. von 92 °C.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.83–7.81 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 7.39–7.37 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 5.91 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1 H) und 5.72 (s, 1 H; *I*-, 8-H), 2.48 (s, 3 H; CH₃), 2.53–2.31 (m, 5 H), 2.12–2.05 (m, 1 H), 1.98–1.92 (m, 1 H), 1.80–1.63 (m, 1 H) und 1.56–1.45 (m, 1 H; CH₂ und CH).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 199.0 (s, C-2), 156.4 (s), 156.3 (s), 145.8 (s) und 132.8 (s, C-7, -8a, -I', -4'), 130.0 (d) und 128.2 (d, C-2', -3'), 125.4 (d) und 117.6 (d, C-I, -8), 37.5 (t, C-3), 34.4 (d, C-4a), 29.9 (t), 29.2 (t) und 28.8 (t, C-4, -5, -6), 21.7 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 318 (41) [*M*]⁺, 155 (100).

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} / nm (ϵ_{\max} / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 282 (28 300).

IR (KBr):

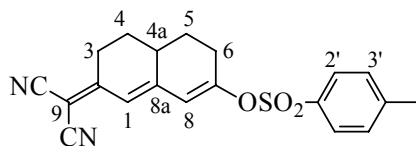
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 1664 (s, C=O), 1637 (vs), 1596 (s), 1364 (vs), 1193 (vs), 1180 (vs), 832 (vs).

C₁₇H₁₈O₄S (318.39)

ber.: C 64.13 H 5.70 S 10.07

gef.: C 64.19 H 5.71 S 10.15.

6.3.2.1.3 (2,3,4,4a,5,6-Hexahydro-7-*p*-toluolsulfonyloxy-2-naphthyliden)methandicarbonitril (**18**)

**18**

Eine Lösung des Tosylats **17b** (s. Vers. 6.3.2.1.2) (0.490 g, 1.54 mmol) und Malonitril (0.200 g, 3.03 mmol) in wasserfreiem DMF (5 mL) wird mit dem Katalysator (0.05 g Piperidin und 0.03 g HOAc in DMF, 2 mL) analog zu Vers. 6.3.1.1.2 umgesetzt. Nach dem Entfernen des DMF im Hochvakuum wird der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen und mit angesäuertem Wasser gewaschen (2×30 mL, mit 3 mL konz. HCl) und getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des CHCl_3 am Rotationsverdampfer und FC des Rohprodukts (100 g SiO_2 ; Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 5:2:1, $R_f = 0.63$) wird **18** als viskoses gelbes Öl erhalten, das etwa 20 % Toluol enthält (^1H NMR Analyse) und ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

^1H NMR (CDCl_3):

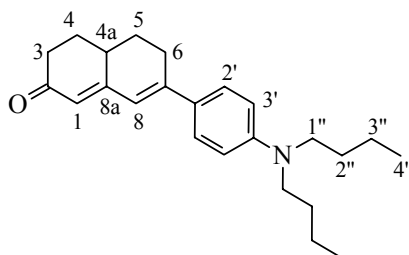
$\delta[\text{ppm}] =$ 7.80–7.75 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 7.39–7.35 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.43 (s, 1 H) und 6.02 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1 H; *I*-, 8-H), 2.46 (s, 3 H; CH₃), 3.06–2.95 (m, 1 H), 2.77–2.26 (m, 4 H), 2.09–1.89 (m, 2 H) und 1.73–1.28 (m, 2 H; CH₂ und CH).

^{13}C NMR (CDCl_3):

$\delta[\text{ppm}] =$ 169.1 (s, C-2), 158.7 (s), 155.5 (s), 146.0 (s) und 132.5 (s, C-7, -8a, -I', -4'), 130.0 (d) und 128.0 (d, C-2', -3'), 121.4 (d) und 117.1 (d, C-I, -8), 113.1 (s) und 112.4 (s, C \equiv N), 77.7 (s, C-9), 34.5 (d, C-4a), 29.3 (t), 28.8 (t), 28.8 (t) und 27.9 (t, C-3, -4, -5, -6), 21.6 (q, CCH₃).

6.3.2.2 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine mit Keto-Akzeptorgruppe

6.3.2.2.1 7-(4-*N,N*-Dibutylaminophenyl)-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalin-2-on (19a)



19a

Zu einer Lösung von *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 3.20 mL, 5.10 mmol) und TMEDA (0.77 mL, 5.10 mmol) in wasserfreiem Diethylether (20 mL) wird analog zu Vers. 6.3.1.2.2 bei 25 °C binnen ca. 5 min tropfenweise *p*-Brom-*N,N*-dibutylanilin^[81] (1.310 g, 4.61 mmol) gegeben und der Ansatz anschließend für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der hellgelben Lösung auf –80 °C, wobei sich eine geringe Menge eines farblosen Niederschlags bildet, wird innerhalb von 30 min bei dieser Temp. eine Lösung des vinylogenen Esters **17a** (s. Vers. 6.3.2.1.1) (0.750 g, 4.21 mmol) in demselben Lösungsmittel (20 mL) zugegeben und die Mischung binnen 12 h langsam auf 25 ° erwärmt. Hierzu wird ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gegeben sowie tropfenweise 2N HCl bis zum Erreichen einer sauren Reaktion. Nach Extraktion mit Diethylether (2 × 50 mL), Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser (50 mL) und Trocknen (MgSO₄) wird **19a** durch FC (100 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 10:2:1, *R_f* = 0.27) isoliert und liegt nach Heißeextraktion (*n*-Pentan) in Form gelber Mikrokristalle (0.23 g, 16 %) vor, die bei 92–94 °C schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.45–7.43 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.62–6.60 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.57 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H; 8-H), 5.84 (s, 1 H; 1-H), 3.30 (t, ³*J*_{1'',2''} = 7.7 Hz, 4 H; 1''-H), 2.84–2.79 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.64–2.38 (m, 4 H; 3-, 4a-H, 6-H_{ax}), 2.12–2.05 (m, 2 H; 4-, 5-H_{eq}), 1.79–1.68 (m, 1 H; 4-H_{ax}), 1.61–1.47 (m, 5 H; 2''-H, 5-H_{ax}), 1.40–1.31 (m, 4 H; 3''-H), 0.96 (t, ³*J*_{4'',3''} = 7.3 Hz, 6 H; 4''-H).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 27, S. 120; weitere Signale:

$\delta[\text{ppm}] = 148.7$ (s, C-4'), 126.9 (d, C-2'), 125.5 (s, C-1'), 111.2 (d, C-3'), 50.7 (t, C-1''), 37.9 (t, C-3), 35.5 (d, C-4a), 30.2 (t, C-4), 29.8 (t, C-5), 29.4 (t, C-2''), 27.8 (t, C-6), 20.3 (t, C-3''), 14.0 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 351 (85) $[M]^+$ 308 (100).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

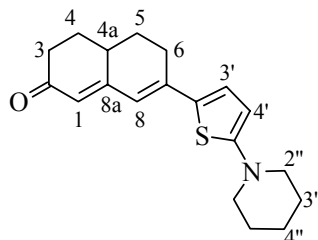
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1682$ (vs, C=O), 1620 (vs), 1535 (s), 1486 (m), 1436 (m), 1239 (m), 1089 (m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}$ (351.53)

ber.: C 82.00 H 9.46 N 3.98

gef.: C 81.93 H 9.49 N 3.80.

6.3.2.2.2 7-(5-Piperidino-2-thienyl)-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalin-2-on (19b)



19b

Das entsprechend Vers. 6.3.2.2.1 aus 2-Piperidinothiophen^[82] (0.619 g, 3.70 mmol), *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 2.52 mL, 4.07 mmol) und TMEDA (0.56 mL, 3.71 mmol) in wasserfreiem Diethylether (20 mL) erhaltene Lithiumsalz wird auf -80°C gekühlt. Die erhaltene cremefarbene Suspension wird binnen 30 min mit einer Lösung des vinylogenen Esters **17a** (s. Vers. 6.3.2.1.1) (0.600 g, 3.37 mmol) in demselben Lösungsmittel bei dieser Temp. versetzt, wobei die Farbe zunächst nach rot umschlägt. Nach langsamen Erwärmen innerhalb von 12 h auf 25°C liegt eine klare gelbe Lösung vor, die mit ges. NH_4Cl -Lsg. (5 mL) sowie Wasser (20 mL) versetzt (Farbumschlag nach grün) und mit Diethylether (3×30 mL) extrahiert wird.

Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit 2N HCl (5 mL) und Extraktion mit CHCl₃ (3 × 30 mL) werden die organischen Extrakte vereinigt, mit 0.2N HCl (100 mL) sowie ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Durch FC des Rohprodukts (100 g SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 5:2:1, R_f = 0.32) und Heißextraktion (Diethylether) wird **19b** als dunkelgelbes Pulver (0.387 g, 37 %) mit einem Schmp. von 148 °C gewonnen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.97 (d, $^3J_{3',4'} = 4.2$ Hz, 1 H; 3'-H), 6.27 (d, $^4J_{8,1} = 1.4$ Hz, 1 H; 8-H), 5.95 (d, $^3J_{4',3'} = 4.2$ Hz, 1 H; 4'-H), 5.78 (s, 1 H; 1-H), 3.21 (t, $^3J_{2'',3''} = 5.5$ Hz, 4 H; 2''-H), 2.82–2.77 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.57–2.37 (m, 4 H; 3-, 4a-H, 6-H_{ax}), 2.10–2.00 (m, 2 H; 4-, 5-H_{eq}), 1.77–1.45 (m, 8 H; 4-, 5-H_{ax}, 3'', 4''-H).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 27, S. 120; weitere Signale:

δ [ppm] = 161.3 (s, C-5'), 127.9 (s, C-2'), 127.1 (d, C-3'), 103.9 (d, C-4'), 51.4 (t, C-2''), 37.8 (t, C-3), 35.5 (d, C-4a), 30.2 (t, C-4), 29.3 (t, C-5), 27.3 (t, C-6), 25.0 (t, C-3''), 23.6 (t, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 313 (100) [M]⁺, 285 (24).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 1683 (vs, C=O), 1599 (vs), 1504 (vs), 1462 (s), 1286 (m), 1219 (m), 1044 (m).

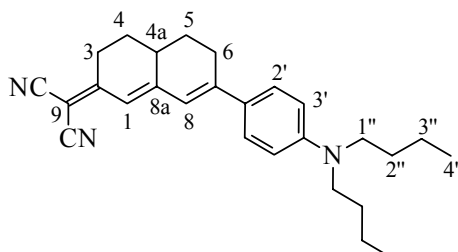
C₁₉H₂₃NOS (313.46)

ber.: C 72.80 H 7.40 N 4.47 S 10.23

gef.: C 72.71 H 7.49 N 4.27 S 10.09.

6.3.2.3 Planar fixierte Pentamethinmerocyanine mit Dicyanomethylen-Akzeptorgruppe

6.3.2.3.1 [2,3,4,4a,5,6-Hexahydro-7-(4-*N,N*-dibutylaminophenyl)-2-naphthyliden]-methandicarbonitril (**20a**)



20a

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (0.207 g, 1.40 mmol) wird bei 0 °C in kleinen Portionen zügig zu einer Lösung des Ketons **19a** (s. Vers. 6.3.2.2.1) (0.400 g, 1.14 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (30 mL) gegeben, wobei sich die Farbe augenblicklich von hellgelb nach dunkelrot ändert. Der Ansatz wird binnen 12 h langsam auf 25 °C erwärmt, tropfenweise mit Diethylether (200 mL) versetzt und der entstehende blaue Niederschlag durch Absaugen isoliert. Dieser wird ohne weitere Aufarbeitung in wasserfreiem Pyridin (5 mL) gelöst, mit Malonitril (0.153 g, 2.32 mmol) versetzt und auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 3 h wird portionsweise weiteres Malonitril (3 × 0.050 g, 2.27 mmol) zugefügt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden CHCl₃ (50 mL) und 2N HCl (50 mL) zugegeben, die wäßrige Phase mit CHCl₃ (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 2N HCl (50 mL) sowie ges. NaCl-Lsg. (2 × 50 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach FC des Rohprodukts (100 g SiO₂; CHCl₃/*n*-Hexan 5:3, *R_f* = 0.46) und Heißeextraktion (*n*-Pentan) erscheint **20a** als dunkelblauer Feststoff (0.16 g, 35 %), der bei 123–124 °C schmilzt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.49–7.47 (AA'XX', 2 H; 2'-H), 6.69 (d, ⁴*J*_{8,1} = 1.4 Hz, 1 H; 8-H), 6.64–6.61 (AA'XX', 2 H; 3'-H), 6.57 (s, 1 H; 1-H), 3.32 (t, ³*J*_{1'',2''} = 7.7 Hz, 4 H; 1''-H), 3.05–3.01 (m, 1 H; 3-H_{eq}), 2.93–2.88 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.67–2.43 (m, 3 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-H), 2.09–2.05 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax} oder eq), 1.63–1.44 (m, 6 H; 4-, 5-H_{ax} oder eq, 2''-H), 1.42–1.32 (m, 4 H; 3''-H), 0.97 (t, ³*J*_{4'',3''} = 7.3 Hz, 6 H; 4''-H).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 27, S. 120; weitere Signale:

$\delta[\text{ppm}] = 149.4$ (s, C-4'), 127.4 (d, C-2'), 124.7 (s, C-1'), 114.7 (s) und 114.0 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 111.3 (d, C-3'), 50.7 (t, C-1''), 35.8 (d, C-4a), 2×29.6 ($2 \times$ t, C-3, -5), 29.4 (t, C-2''), 28.8 (t, C-4), 27.7 (t, C-6), 20.3 (t, C-3''), 14.0 (q, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 399 (89) $[M]^{+*}$, 356 (100), 314 (58).

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

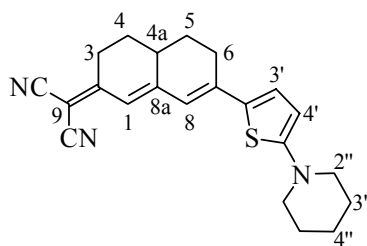
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2213$ (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1607 (m), 1547 (vs), 1501 (vs), 1361 (m), 1200 (vs).

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3$ (399.58)

ber.: C 81.16 H 8.32 N 10.52

gef.: C 81.00 H 8.42 N 10.52.

6.3.2.3.2 [2,3,4,4a,5,6-Hexahydro-7-(5-piperidino-2-thienyl)-2-naphthyliden]methan-dicarbonitril (**20b**)



20b

Die Umsetzung des Ketons **19b** (s. Vers. 6.3.2.2.2) (0.400 g, 1.28 mmol) mit Trime-thyloxoniumtetrafluoroborat (0.227 g, 1.54 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (30 mL) erfolgt wie in Vers. 6.3.2.3.1 beschrieben. Von dem durch Ausfällen mit Diethylether (200 mL) als dunkler Feststoff (0.443 g) erhaltenen Zwischenprodukt werden 0.320 g mit Malonitril (0.153 g, 2.32 mmol) in wasserfreiem Pyridin (5 mL) für 15 min auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 25°C und Aufarbeitung (s.o.) wird **20b** durch FC des Rohprodukts (50 g SiO_2 ;

CHCl_3 , $R_f = 0.14$) und Extraktion (Diethylether) als dunkelgrau-grüner Feststoff (0.106 g, ca. 32 %) mit einem Schmp. von 237 °C erhalten.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.09 (d, $^3J_{3',4'} = 4.2$ Hz, 1 H; 3'-H), 6.47 (s, 1 H; 1-H), 6.33 (s, 1 H; 8-H), 6.01 (d, $^3J_{4',3'} = 4.2$ Hz, 1 H; 4'-H), 3.29 (t, $^3J_{2'',3''} = 5.4$ Hz, 4 H; 2''-H), 3.12–2.96 (m, 1 H; 3-H_{eq}), 2.89–2.84 (m, 1 H; 6-H_{eq}), 2.72–2.39 (m, 3 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-H), 2.17–2.01 (m, 2 H; 4-, 5-H_{eq}), 1.89–1.63 (m, 6 H; 3'', 4''-H), 1.55–1.41 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}).

^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 27, S. 120; weitere Signale:

δ [ppm] = 163.0 (s, C-5'), 129.7 (d, C-3'), 127.2 (s, C-2'), 115.1 (s) und 114.4 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 104.6 (d, C-4'), 51.3 (t, C-2''), 35.9 (d, C-4a), 29.5 (t, C-3), 29.2 (t, C-5), 28.8 (t, C-4), 27.4 (t, C-6), 25.0 (t, C-3''), 23.6 (t, C-4'').

MS (EI):

m/z [%]: 361 (100) $[M]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

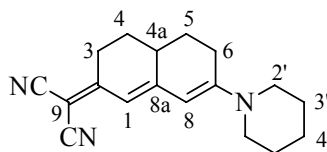
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2203 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1541 (m), 1437 (vs), 1433 (vs), 1395 (s), 1337 (vs), 1307 (s), 1200 (vs), 1182 (vs), 1089 (vs), 1080 (vs).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$ (361.51)

ber.: C 73.09 H 6.41 N 11.62 S 8.87

gef.: C 72.97 H 6.35 N 11.54 S 8.77.

6.3.2.3.3 2,3,4,4a,5,6-Hexahydro-7-piperidino-2-naphthyliden)methandicarbonitril (21)

**21**

Eine Lösung des Tosylats **18** (s. Vers. 6.3.2.1.3) (0.160 g, ca. 0.35 mmol) in wasserfreiem CH₃CN (10 mL) wird mit wasserfreiem Piperidin (0.051 mL, 0.52 mmol) und Natriumhydrid (Suspension in Mineralöl, ca. 50 %, 0.021 g, ca. 0.52 mmol) versetzt und für 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 25 °C und Entfernen des CH₃CN am Rotationsverdampfer wird **21** aus dem Rohprodukt durch FC (50 g, SiO₂; Toluol/CHCl₃/Ethylacetat 5:2:1, *R_f* = 0.31) und Heißextraktion (Diethylether) in Form dünner roter Nadeln (0.089 g, ca. 91 %) gewonnen, die bei 183 °C schmelzen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 6.19 (s, 1 H; 1-H), 5.55 (s, 1 H; 8-H), 3.51–3.41 (m, 4 H; 2'-H), 2.89 (ddd, ²*J*_{H,H} = 17.4, ³*J*_{H,H} = 4.1, 2.2 Hz, 1 H; 3-H_{eq}), 2.64 (ddd, ²*J*_{H,H} = 16.8, ³*J*_{H,H} = 4.7, 2.0 Hz, 1 H; 6-H_{eq}), 2.50–2.29 (m, 3 H; 3-, 6-H_{ax}, 4a-H), 2.17–1.95 (m, 2 H; 4-, 5-H_{eq}), 1.90–1.58 (m, 6 H; 3'-, 4'-H), 1.56–1.19 (m, 2 H; 4-, 5-H_{ax}).

¹³C NMR (CDCl₃): s. Tabelle 27, S. 120; weitere Signale:

δ [ppm] = 117.5 (s) und 116.7 (s, $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$), 48.1 (t, C-2'), 35.2 (d, C-4a), 29.3 (t, C-3), 29.2 (t, C-5), 28.8 (t, C-4), 27.7 (t, C-6), 25.9 (t, C-3'), 24.2 (t, C-4').

MS (EI):

m/z [%]: 279 (100) [*M*]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 14, S. 88.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2195, 2183 (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1523 (vs), 1480 (vs), 1449 (vs), 1379 (s), 1204 (vs).

C₁₈H₂₁N₃ (279.38)

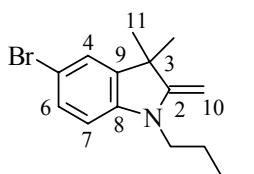
ber.: C 77.38 H 7.58 N 15.04

gef.: C 77.47 H 7.72 N 14.98.

6.3.3 Vorstufen der substituierten und verbrückten Indoleninendgruppen

6.3.3.1 5-Brom-1-*n*-alkyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindole

6.3.3.1.1 5-Brom-1-butyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol (36d)



36d

Aus dem nach AAV 1, *Methode A*, (S. 160) aus dem Indolenin **35b**^[94] (5.0 g, 21 mmol), Butyliodid (2.9 mL, 25 mmol) und MeNO₂ (3 mL) erhaltenen Quartärsalz wird **36d** als farbloses Öl (3.835 g, 62 %, Sdp: 100–110 °C/0.05 mbar) freigesetzt, das sich an der Luft sehr rasch rot färbt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.19 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.3, ⁴*J*_{6,4} = 2.0 Hz, 1 H; 6-H); 7.13 (d, ⁴*J*_{4,6} = 2.0 Hz, 1 H; 4-H), 6.37 (d, ³*J*_{7,6} = 8.3 Hz, 1 H; 7-H), 3.88 (d, ²*J*_{10(E),10(Z)} = 2.0 Hz, 1 H; 10-H(*E*)), 3.84 (d, ²*J*_{10(Z),10(E)} = 2.0 Hz, 1 H; 10-H(*Z*)), 3.44 (t, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H; N-CH₂), 1.55–1.63 (m, 2 H; CH₂), 1.46–1.31 (m, 2 H; CH₂), 1.30 (s, 6 H; 11-H), 0.94 (t, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 3 H; CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 161.0 (s, C-2), 145.1 (s, C-8), 139.9 (s, C-9), 130.1 (d, C-6), 125.1 (d, C-4), 110.0 (s, C-5), 106.4 (d, C-7), 73.9 (t, C-10), 44.3 (s, C-3), 42.9 (t, N-CH₂), 30.0 (q, C-11), 28.2 (t) und 20.5 (t, CH₂), 14.0 (q, CH₃).

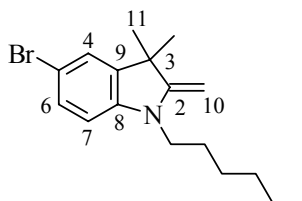
MS (EI):

m/z [%]: 297 (88) [*M*(⁸¹Br)]⁺•, 295 (100) [*M*(⁷⁹Br)]⁺•.

C₁₅H₂₀NBr (294.33)

ber.: C 61.23 H 6.85 N 4.76

gef.: C 61.25 H 7.01 N 4.95.

6.3.3.1.2 5-Brom-1-hexyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol (36e)**36e**

Gemäß AAV 1, *Methode A* (S. 160) wird aus dem Indolenin **35b**^[94] (19.00 g, 79.8 mmol), Hexyliodid (14.2 mL, 96 mmol) und MeNO₂ (20 mL) ein Quartärsalz erhalten, aus dem **36e** als zähes Öl (20.38 g, 79 %, Sdp.: 143 °C/0.5 mbar) gewonnen wird, das sich an der Luft rasch rot färbt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.19 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.3, ⁴*J*_{6,4} = 2.0 Hz, 1 H; 6-H); 7.13 (d, ⁴*J*_{4,6} = 2.0 Hz, 1 H; 4-H), 6.37 (d, ³*J*_{7,6} = 8.3 Hz, 1 H; 7-H), 3.88 (d, ²*J*_{10(E),10(Z)} = 2.0 Hz, 1 H; 10-H(*E*)), 3.84 (d, ²*J*_{10(Z),10(E)} = 2.0 Hz, 1 H; 10-H(*Z*)), 3.43 (t, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H; N-CH₂), 1.63–1.58 (m, 2 H; CH₂), 1.37–1.27 (m, 6 H; 3 × CH₂), 1.30 (s, 6 H; 11-H), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 3 H; CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 161.0 (s, C-2), 145.1 (s, C-8), 139.9 (s, C-9), 130.1 (d, C-6), 125.1 (d, C-4), 110.0 (s, C-5), 106.4 (d, C-7), 73.9 (t, C-10), 44.3 (s, C-3), 42.4 (t, N-CH₂), 30.0 (q, C-11), 31.7 (t), 26.9 (t), 25.9 (t) und 22.6 (t, CH₂), 14.0 (q, CH₃).

MS (EI, 70 eV):

m/z [%]: 323 (92) [*M* (⁸¹Br)]⁺, 321 (90) [*M* (⁷⁹Br)]⁺.

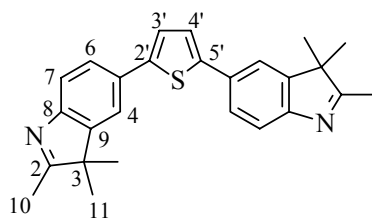
C₁₇H₂₄NBr (322.29)

ber.: C 63.36 H 7.51 N 4.35

gef.: C 63.63 H 7.78 N 4.46.

6.3.3.2 Thienylsubstituierte und verbrückte 2,3,3-Trimethyl-3*H*-indole

6.3.3.2.1 2,5-Bis(2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-5-yl)thiophen (**37**)



37

Das nach AAV 2 (S. 160) aus dem Indolenin **35b**^[94] (2.200 g, 9.24 mmol), 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen^[93] (3.060 g, 4.62 mmol) und (Ph₃P)₄Pd (0.106 g) in wasserfreiem DMF (5 mL) erhaltene Rohprodukt wird in Toluol (40 mL) aufgenommen und wie beschrieben mit wäßriger KF-Lsg. (20 mL) behandelt. Nach FC (100 g SiO₂; Toluol/EtOH 10:1, *R_f* = 0.30) und Sublimation (215 °C/0.2 mbar) liegt **37** als gelblicher Feststoff (0.596 g, 32 %) vor, der bei 183–187 °C schmilzt.

¹H NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 7.78 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.8 Hz, 2 H; 4-H), 7.60 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.0, ⁴*J*_{6,4} = 1.8 Hz, 2 H; 6-H), 7.53 (s, 2 H; 3'-, 4'-H), 7.45 (d, ³*J*_{7,6} = 8.0 Hz, 2 H; 7-H), 2.23 (s, 6 H; 10-H), 1.30 (s, 12 H; 11-H).

¹³C NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 188.4 (s, C-2), 153.3 (s, C-8), 147.0 (s, C-9), 142.6 (s, C-2', -5'), 130.5 (s, C-5), 124.5 (d, C-6, -3', -4'), 119.7 (d, C-7), 118.7 (d, C-4), 53.4 (s, C-3), 22.5 (q, C-11), 15.1 (q, C-10).

MS (EI):

m/z [%]: 398 (100) [*M*]⁺.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} / nm (ϵ_{max} / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 356 (35 900).

IR (KBr):

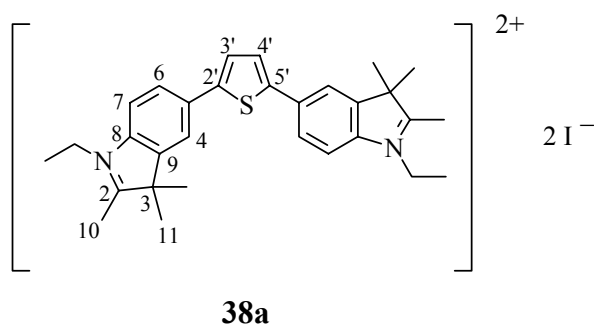
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963 \text{ (m)}, 1572 \text{ (s)}, 1460 \text{ (vs)}, 1425 \text{ (m)}, 1206 \text{ (m)}, 809 \text{ (vs)}.$

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (398.57)

ber.: C 78.35 H 6.57 N 7.03

gef.: C 78.41 H 6.75 N 6.85.

6.3.3.2.2 2,5-Bis(1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium-5-yl)thiopheniodid (**38a**)



Gemäß AAV 1, *Methode A*, (S. 160) werden **37** (s. Vers. 6.3.3.2.1) (1.00 g, 2.5 mmol) und Ethyliodid (7.5 mL, 93 mmol) in MeNO_2 (3 mL) umgesetzt und das Rohprodukt kristallisiert ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$). Erhalten wird **38a** als grüner mikrokristalliner Feststoff (1.466 g, ca. 82 %), der bei 258–260 °C (DSC) schmilzt.

^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

$\delta [\text{ppm}] = 8.31 \text{ (d, } ^4J_{4,6} = 1.2 \text{ Hz, 2 H; 4-H)}, 8.07 \text{ (d, } ^3J_{7,6} = 8.5 \text{ Hz, 2 H; 7-H)}, 7.98 \text{ (dd, } ^3J_{6,7} = 8.5, ^4J_{6,4} = 1.4 \text{ Hz, 2 H; 6-H)}, 7.86 \text{ (s, 2 H; 3'-, 4'-H)}, 4.54 \text{ (q, } ^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz, 4 H; } 2 \times \text{N-CH}_2\text{)}, 2.88 \text{ (s, 6 H; 10-H)}, 1.63 \text{ (s, 12 H; 11-H)}, 1.49 \text{ (t, } ^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz, 6 H; } 2 \times \text{CH}_3\text{)}.$

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

$\delta [\text{ppm}] = 195.9 \text{ (s, C-2)}, 143.2 \text{ (s)}, 142.3 \text{ (s)}, 140.2 \text{ (s) und } 134.5 \text{ (s, C-5, -8, -9, -2' (= 5'))}, 127.1 \text{ (d)}, 125.8 \text{ (d)}, 120.4 \text{ (d) und } 116.2 \text{ (d, C-4, -6, -7, -3' (= 4'))}, 54.3 \text{ (s, C-3)}, 43.3 \text{ (t, N-CH}_2\text{)}, 21.9 \text{ (q, C-11)}, 14.0 \text{ (q, C-10)}, 12.8 \text{ (q, CH}_3\text{)}.$

MS (FAB pos.):

$m/z [\%]: 455 \text{ (100) } [\text{Kat.}^{2+} (\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}^{2+})\text{-H}^+]^+.$

UV/Vis (DMF):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 394 (\text{ca. } 34\,000).$$

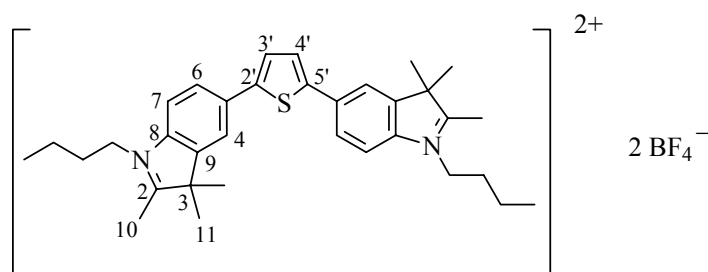
IR (KBr):

$$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2968 (\text{m}), 1610 (\text{vs}), 1474 (\text{vs}), 812 (\text{vs}).$$

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{N}_2\text{S}$ (710.49)

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

6.3.3.2.3 2,5-Bis(1-butyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium-5-yl)thiophentetrafluoroborat (**38b**)



38b

Nach AAV 1, *Methode A* (S. 160) werden **37** (s. Vers. 6.3.3.2.1) (1.00 g, 2.5 mmol) und Butyliodid (8.0 mL, 70 mmol) in MeNO_2 (3 mL) umgesetzt. Zum Anionenaustausch wird das Rohprodukt in heißem EtOH (25 mL) gelöst, tropfenweise wäßrige NaBF_4 -Lsg. (30 %, 25 mL) zugegeben und der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Nach einmaliger Wiederholung des Vorgangs und Kristallisation (EtOH/ H_2O) liegt **38b** als grünscharer Feststoff (0.613 g, ca. 36 %) vor, der bei 286 °C (DSC) schmilzt.

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO):

δ [ppm] = 8.29 (s, 2 H; 4-H), 8.06 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 2 H; 7-H), 7.98 (d, $^3J_{6,7} = 8.4$ Hz, 2 H; 6-H), 7.85 (s, 2 H; 3'-, 4'-H), 4.49 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 4 H; $2 \times \text{N-CH}_2$), 2.87 (s, 6 H; 10-H), 1.91–1.83 (m, 4 H; $2 \times \text{CH}_2$), 1.63 (s, 12 H; 11-H), 1.52–1.43 (m, 4 H; $2 \times \text{CH}_2$), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 6 H; $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

$\delta[\text{ppm}] =$ 196.3 (s, C-2), 143.1 (s), 142.4 (s), 140.5 (s) und 134.6 (s, C-5, -8, -9, -2' (= 5')), 127.0 (d), 125.8 (d), 120.3 (d) und 116.3 (d, C-4, -6, -7, -3' (= 4')), 54.3 (s, C-3), 47.6 (t, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.3 (t) und 19.3 (t, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 22.0 (q, C-11), 14.0 (q, C-10), 12.8 (q, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 511 (100) [$\text{Kat.}^{2+}(\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}^{2+})-\text{H}^+$] $^+$.

UV/Vis (DMF):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 394 (ca. 38 000).

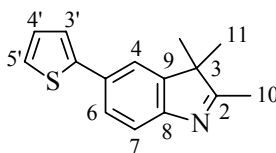
IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3099 (m), 3065 (w), 3062 (m), 1613 (s), 1475 (s), 1057 (vs), 815 (m).

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{S}$ (686.41)

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

6.3.3.2.4 5-(2-Thienyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol (**39**)



39

Nach Umsetzung des Indolenins **35b**^[94] (4.76 g, 20.0 mmol) gemäß AAV 2 (S. 160) mit 2-(Tributylstannyl)thiophen^[93] (8.58 g, 23.0 mmol) und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (0.231 g) in wasserfreiem DMF (7 mL) und Aufarbeitung wird durch FC (170 g SiO_2 ; Diethylether/Ethylacetat 5:2, $R_f = 0.44$) ein hellgelbes Öl erhalten. Aus diesem läßt sich durch Sublimation (90–100 °C/ 0.2 mbar) **39** als farbloser Feststoff (1.537 g, 32 %) mit einem Schmp. von 81–82 °C gewinnen.

¹H NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 7.73 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1 H; 4-H), 7.55 (dd, $^3J_{6,7} = 8.0$, $^4J_{6,4} = 1.9$ Hz, 1 H; 6 H), 7.50 (dd, $^3J_{5',4'} = 5.1$, $^4J_{5',3'} = 1.1$ Hz, 1 H; 5'-H), 7.48 (dd, $^3J_{3',4'} = 3.5$, $^4J_{3',5'} = 1.0$ Hz, 1 H; 3'-H), 7.43 (d, $^3J_{7,6} = 8.0$ Hz, 1 H; 7-H), 7.12 (dd, $^3J_{4',5'} = 5.1$, $^3J_{4',3'} = 3.6$ Hz, 1 H; 4'-H), 2.21 (s, 3 H; 10-H), 1.28 (s, 6 H; 11-H).

¹³C NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 188.3 (s, C-2), 153.2 (s, C-8), 146.9 (s, C-9), 143.8 (s, C-2'), 130.7 (s, C-5), 128.4 (d, C-4'), 125.2 (d, C-5'), 124.9 (d, C-6), 123.3 (d, C-3'), 119.6 (d, C-7), 119.0 (d, C-4), 53.4 (s, C-3), 22.5 (q, C-11), 15.1 (q, C-10).

MS (EI):

m/z [%]: 241 (100) $[M]^+$.

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 308 (19 800).

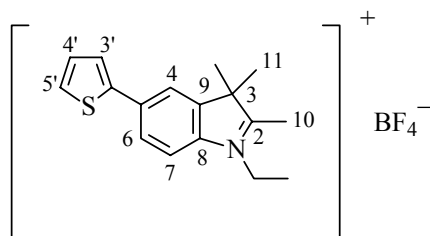
IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 2970 (m), 1571 (vs), 1469 (vs), 1459 (vs), 829 (s), 709 (vs).

C₁₅H₁₅NS (241.36)

ber.: C 74.65 H 6.27 N 5.80

gef.: C 74.54 H 6.35 N 5.71.

6.3.3.2.5 5-(2-Thienyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-iumtetrafluoroborat (40)

40

Nach AAV 1, *Methode B* (S. 160) lässt sich durch Umsetzung des Indolenins **39** (s. Vers.

6.3.3.2.4) (4.50 g, 18.6 mmol) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (4.60 g, 24.2 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) und Kristallisation des Rohprodukts ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$) **40** als farbloser Feststoff (4.122 g, 62%) mit einem Schmp. von 272–275 °C gewinnen.

^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

δ [ppm] = 8.17 (d, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H; 4-H), 7.98 (d, $^3J_{7,6} = 8.5$ Hz, 1 H; 7-H), 7.89 (dd, $^3J_{6,7} = 8.4$, $^4J_{6,4} = 1.7$ Hz, 1 H; 6-H), 7.70 (dd, $^3J_{3',4'} = 3.6$, $^4J_{3',5'} = 1.0$ Hz, 1 H; 3'-H), 7.67 (dd, $^3J_{5',4'} = 5.0$, $^4J_{5',3'} = 0.9$ Hz, 1 H; 5'-H), 7.21 (dd, $^3J_{4',5'} = 5.0$, $^3J_{4',3'} = 3.7$ Hz, 1 H; 4'-H), 4.49 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H; N- CH_2), 2.82 (s, 3 H; 10-H), 1.58 (s, 6 H; 11-H), 1.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3 H; CH_3).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

δ [ppm] = 195.8 (s, C-2), 143.1 (s, C-9), 141.8 (s, C-2'), 139.9 (s, C-8), 135.1 (s, C-5), 128.8 (d, C-4'), 127.3 (d, C-5'), 126.0 (d, C-6), 125.5 (d, C-3'), 120.5 (d, C-4), 116.0 (d, C-7), 54.3 (s, C-3), 43.2 (t, N- CH_2), 21.9 (q, C-11), 13.6 (q, C-10), 12.7 (q, CH_3).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 270 (100) [*Kat.* ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NS}^+$)]⁺.

UV/Vis (DMF):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 342 (24 800).

IR (KBr):

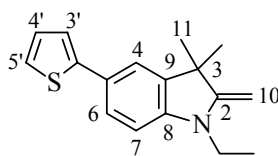
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 1616 (m), 1481 (s), 1051 (vs), 1037 (vs), 719 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NS}$ (357.22)

ber.: C 57.17 H 5.64 N 3.92

gef.: C 57.17 H 5.76 N 3.79.

6.3.3.2.6 5-(2-Thienyl)-1-ethyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol (41)

**41**

Aus dem Quartärsalz **40** (s. Vers. 6.3.3.2.5) (6.80 g, 18.9 mmol) wird durch Behandlung mit 2N NaOH (100 mL) und Extraktion mit Diethylether (3 × 50 mL) **41** als schwach grünliches Öl (4.496 g, 88 %, Sdp: 162–165 °C/0.5 mbar) erhalten, das sich an der Luft rasch blau färbt.

¹H NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 7.45 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H; 4-H), 7.38–7.36 (m, 2 H; 6-, 5'-H), 7.31 (d, $^3J_{3',4'} = 3.5$ Hz, 1 H; 3'-H), 7.07–7.05 (m, 1 H; 4'-H), 6.66 (d, $^3J_{7,6} = 8.1$ Hz, 1 H; 7-H), 3.95 (d, $^2J_{10(E),10(Z)} = 0.9$ Hz, 1 H; 10-H(E)), 3.91 (d, $^2J_{10(Z),10(E)} = 0.9$ Hz, 1 H; 10-H(Z)), 3.58 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2 H; N-CH₂), 1.31 (s, 6 H; 11-H), 1.08 (t, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3 H; CH₃).

¹³C NMR ([D₆]DMSO):

δ [ppm] = 159.9 (s, C-2), 144.7 (s) und 144.6 (s, C-8, -2'), 138.0 (s, C-9), 128.1 (d, C-4'), 125.3 (d, C-6), 124.6 (s, C-5), 123.3 (d, C-5'), 121.3 (d, C-3'), 119.5 (d, C-4), 105.3 (d, C-7), 74.4 (t, C-10), 43.6 (s, C-3), 36.0 (t, N-CH₂), 29.6 (q, C-11), 10.5 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 269 (72) [M]⁺, 254 (100).

IR (Film):

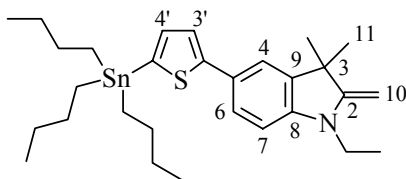
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969 (s), 1649 (vs), 1615 (vs), 1491 (vs), 1382 (vs), 1347 (vs), 1139 (vs), 965 (s), 804 (m), 690 (s).

C₁₇H₁₉NS (269.41)

ber.: C 75.79 H 7.11 N 5.20

gef.: C 75.66 H 7.14 N 5.15.

6.3.3.2.7 5-(5-Tributylstannyl-2-thienyl)-1-ethyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol (42)

**42**

Eine Lösung der Methylenbase **41** (s. Vers. 6.3.3.2.6) (4.00 g, 14.8 mmol) und TMEDA (3.14 mL) in wasserfreiem Diethylether (100 mL) wird binnen 5 min bei 25 °C tropfenweise mit *n*-BuLi (15 % in *n*-Hexan, 13.05 mL, 20.8 mmol) versetzt und der Ansatz anschließend für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen auf –75 °C wird innerhalb von 30 min Tributylstannylchlorid (5.87 mL, 20.8 mmol) zugetropft und die Mischung für weitere 60 min bei dieser Temp. gerührt. Nach dem Erwärmen auf 25 °C innerhalb von 12 h werden ges. NH₄Cl-Lsg (50 mL) zugegeben, die wäßrige Phase nach Phasentrennung mit Diethylether extrahiert (3 × 50 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (50 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Durch Destillation über eine 10 cm VIGREUX-Kolonne wird bei 216–240 °C/0.25 mbar eine Fraktion abgetrennt. Hieraus wird durch Kugelrohrdestillation (230 °C/0.25 mbar) **42** in nicht vollständig reiner Form als gelbes Öl (4.937 g, ca. 59 %) erhalten, das sich an der Luft sehr rasch blau färbt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.40 (dd, ³*J*_{6,7} = 8.1, ⁴*J*_{6,4} = 1.8 Hz, 1 H; 6-H), 7.31 (d, ⁴*J*_{4,6} = 1.8 Hz, 1 H; 4-H), 7.27 (d, ³*J*_{H,H} = 3.3 Hz, 1 H) und 7.09 (d, ³*J*_{H,H} = 3.3 Hz, 1 H; 3'-, 4'-H), 6.50 (d, ³*J*_{7,6} = 8.1 Hz, 1 H; 7-H), 3.90 (d, ²*J*_{10(E),10(Z)} = 1.9 Hz, 1 H; 10-H(*E*)), 3.86 (d, ²*J*_{10(Z),10(E)} = 1.9 Hz, 1 H; 10-H(*Z*)), 3.57 (q, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H; N-CH₂), 1.68–1.55 (m, 6 H; 3 × CH₂), 1.36 (s, 6 H; 11-H), 1.33–1.40 (m, 6 H; 3 × CH₂), 1.18 (t, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 3 H; CH₃), 1.13–1.09 (m, 6 H; 3 × CH₂), 0.91 (t, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 9 H; 3 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 161.0 (s, C-2), 151.2 (s), 144.9 (s), 138.3 (s), 134.4 (s) und 125.5 (s, C-5, -8, -9, -2', -5'), 136.3 (d), 125.7 (d), 122.5 (d) und 120.1 (d, C-4, -6, -3', -4'), 104.9 (d,

C-7), 73.4 (t, C-10), 44.2, (s, C-3), 36.7 (t, N-CH₂), 30.0 (q, C-11), 29.0 (t), 27.3 (t) und 10.8 (t, CH₂), 13.7 (q) und 10.7 (q, CH₃).

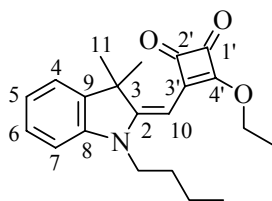
MS (EI):

m/z [%]: 559 (64) [M]⁺, 502 (64), 269 (100).

C₂₉H₄₅NSSn (558.44)

6.3.3.3 Substituierte 3-Ethoxycyclobuten-1,2-dione

6.3.3.3.1 3-(1-Butyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-ylidenmethyl)-4-ethoxycyclobut-3-en-1,2-dion (43b)



43b

Nach Umsetzung der Methylenbase **36b**^[95b] (4.31 g, 20.0 mmol), Quadratsäurediethylester (3.40 g, 20.0 mmol) und Triethylamin (4 mL, 29 mmol) in EtOH (20 mL) gemäß AAV 3 (S. 161) liefert FC des Rohprodukts (2 × 250 g SiO₂; *n*-Pentan/Diethylether 1:1, R_f = 0.40) und Kristallisation (Diethylether/Ethylacetat) der dünnschichtchromatographisch einheitlichen Fraktionen **43b** in Form gelber, breiter Kristalle (0.247 g, 4 %), die bei 120–121 °C schmelzen. Weiterhin wird leicht verunreinigtes Produkt in Form orange-gelber Kristalle (1.986 g, 29 %) gewonnen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.30–7.26 (m, 2 H; 4-, 6-H), 7.09–7.05 (m, 1 H; 5-H), 6.91–6.89 (m, 1 H; 7-H), 5.42 (s, 1 H; 10-H), 4.99 (q, ³ $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2 H; O-CH₂), 3.83 (t, ³ $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H; N-CH₂), 1.78–1.71 (m, 2 H; CH₂), 1.63 (s, 6 H; 11-H), 1.55 (t, ³ $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3 H; CH₃), 1.51–1.41 (m, 2 H; CH₂), 1.00 (t, ³ $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 3 H; CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 192.5 (s, C-2'), 2×187.4 ($2 \times$ s, C-1', -4'), 173.7 (s, C-3'), 168.4 (s, C-2), 142.7 (s, C-8), 140.9 (s, C-9), 127.7 (d, C-6), 122.6 (d, C-5), 121.9 (d, C-4), 108.4 (d, C-7), 81.2 (d, C-10), 69.8 (t, O-CH₂), 47.9 (s, C-3), 42.8 (t, N-CH₂), 26.9 (q, C-11), 28.5 (t) und 20.3 (t, CH₂), 15.9 (q) und 13.8 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 339 (90) [M]⁺, 254 (100).

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} / nm (ϵ_{max} / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 426 (71 600).

IR (KBr):

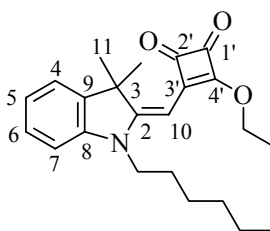
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1770 (vs, C=O), 1713 (vs, C=O), 1580 (vs), 1537 (vs), 1354 (s), 1321 (vs), 1203 (vs).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (339.43)

ber.: C 74.31 H 7.42 N 4.13

gef.: C 74.28 H 7.34 N 3.83.

6.3.3.3.2 4-(1-Hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-ylidenmethyl)-3-ethoxycyclobut-3-en-1,2-dion (43c)



43c

Das gemäß AAV 3 (S. 161) aus der Methylenbase **36c**^[95c] (18.5 g, 76 mmol), Quadratsäurediethylester (13 g, 76 mmol) und Triethylamin (21.0 mL, 150 mmol) in EtOH (100 mL) erhaltene Rohprodukt wird in zwei Portionen durch FC (200 g SiO₂; *n*-Pentan/Diethylether 2:1, R_f = 0.27) gereinigt. Erhalten wird **43e** durch Kristallisation (MeOH) der im DC einheitlichen

Fractionen in gelben Kristallen (0.340 g, 1 %) mit einem Schmp. von 111 °C, sowie leicht verunreinigtes Produkt (9.008 g, 32 %; orange-gelbe Kristalle).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.29–7.26 (m, 2 H; 4-, 6-H), 7.09–7.05 (m, 1 H; 5-H), 6.90–6.88 (m, 1 H; 7-H), 5.41 (s, 1 H; 10-H), 4.89 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2 H; O-CH₂), 3.82 (br. s, 2 H; N-CH₂), 1.77–1.71 (m, 2 H; CH₂), 1.62 (s, 6 H; 11-H), 1.54 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3 H; CH₃), 1.42–1.34 (m, 6 H; CH₂), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3 H; CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 192.5 (s, C-2'), 2 × 187.4 (2 × s, C-1', -4'), 173.7 (s, C-3'), 168.4 (s, C-2), 142.6 (s, C-8), 140.9 (s, C-9), 127.7 (d, C-6), 122.6 (d, C-5), 121.9 (d, C-4), 108.4 (d, C-7), 81.2 (d, C-10), 69.8 (t, O-CH₂), 47.9 (s, C-3), 42.9 (t, N-CH₂), 26.9 (q, C-11), 31.4 (t), 26.6 (t), 26.2 (t) und 22.4 (t, CH₂), 15.9 (q) und 13.9 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 367 (94) [M]⁺, 282 (100).

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 426 (71 100).

IR (KBr):

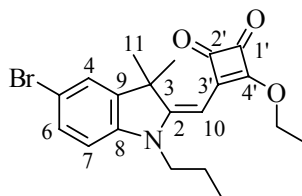
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 1764 (s, C=O), 1705 (s, C=O), 1540 (vs), 1537 (vs), 1321 (s), 1183 (s).

C₂₃H₂₉NO₃ (367.49)

ber.: C 75.14 H 7.95 N 3.81

gef.: C 75.23 H 8.09 N 3.68.

6.3.3.3.3 3-(5-Brom-1-butyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-ylidenmethyl)-4-ethoxycyclobut-3-en-1,2-dion (43d)

**43d**

Nach Umsetzung der Methylenbase **36d** (s. Vers. 6.3.3.1.1) (3.50 g, 11.9 mmol) gemäß AAV 3 (S. 161) mit Quadratsäurediethylester (2.02 g, 11.9 mmol) und Triethylamin (2 mL, 14 mmol) in EtOH (15 mL), FC des Rohprodukts (200 g SiO₂; *n*-Pentan/Diethylether 1:1, $R_f = 0.42$) und Kristallisation (Diethylether/Ethylacetat) wird **43d** in Form gelber Kristalle (0.734 g, 15%) erhalten, die bei 126–127 °C schmelzen. Weiterhin wird durch Einengen der Mutterlauge leicht verunreinigtes Produkt (0.578 g, 12 %) als orange-gelber Feststoff gewonnen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.38–7.35 (m, 2 H; 4-, 6-H), 6.73 (d, $^3J_{7,6} = 8.2$ Hz, 1 H; 7-H), 5.39 (s, 1 H; 10-H), 4.90 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2 H; O-CH₂), 3.78 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2 H; N-CH₂), 1.75–1.64 (m, 2 H; CH₂), 1.61 (s, 6 H; 11-H), 1.53 (t, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3 H; CH₃), 1.48–1.38 (m, 2 H; CH₂), 0.99 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 3 H; CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 192.3 (s, C-2'), 188.0 (s) und 187.8 (s, C-1', -4'), 173.6 (s, C-3'), 167.4 (s, C-2), 143.0 (s, C-9), 141.9 (s, C-8), 130.6 (d, C-4), 125.4 (d, C-6), 115.1 (s, C-5), 109.7 (d, C-7), 81.8 (d, C-10), 70.1 (t, O-CH₂), 47.9 (s, C-3), 42.9 (t, N-CH₂), 27.0 (q, C-11), 28.4 (t) und 20.3 (t, CH₂), 15.9 (q) und 13.9 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 419 (98) [$M(^{81}\text{Br})^+$], 417 (100) [$M(^{79}\text{Br})^+$], 334 (96), 332 (98).

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 428 (74 900).

IR (KBr):

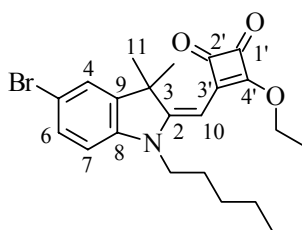
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1773 (s, C=O), 1716 (s, C=O), 1553 (vs), 1509 (s), 1343 (s), 1299 (s), 1189 (s).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrNO}_3$ (418.33)

ber.: C 60.29 H 5.78 N 3.35

gef.: C 60.55 H 5.79 N 2.99.

6.3.3.3.4 3-(5-Brom-1-hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-ylidenmethyl)-4-ethoxycyclobut-3-en-1,2-dion (43e)



43e

Das nach AAV 3 (S. 161) aus der Methylenbase **36e** (s. Vers. 6.3.3.1.2) (10.0 g, 31 mmol), Quadratsäurediethylester (5.3 g, 31 mmol) und Triethylamin (8.4 mL, 60 mmol) in EtOH (50 mL) erhaltene Rohprodukt wird in drei Portionen durch FC (200 g SiO_2 ; *n*-Pentan/Diethylether 2:1, R_f = 0.27) gereinigt. Kristallisation (MeOH) der dünnstschichtchromatographisch einheitlichen Fraktionen liefert **43e** in Form gelber Kristalle (1.840 g, 13 %) mit einem Schmp. von 140 °C. Analog wird aus den Mischfraktionen leicht verunreinigtes Produkt (3.067 g, 22 %, orange-gelbe Kristalle) erhalten.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.38–7.35 (m, 2 H; 4-, 6-H), 6.73 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.2 Hz, 1 H; 7-H), 5.39 (s, 1 H; 10-H), 4.90 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 2 H; O- CH_2), 3.78 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz, 2 H; N- CH_2), 1.81–1.69 (m, 2 H; CH_2), 1.61 (s, 6 H; 11-H), 1.54 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3 H; CH_3), 1.45–1.30 (m, 6 H; $3 \times \text{CH}_2$), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 3 H; CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 192.3 (s, C-2'), 188.0 (s) und 187.8 (s, C-1', -4'), 173.6 (s, C-3'), 167.3 (s, C-2), 142.9 (s, C-9), 141.9 (s, C-8), 130.6 (d, C-4), 125.3 (d, C-6), 115.0 (s, C-5), 109.6 (d, C-7), 81.8 (d, C-10), 70.0 (t, O-CH₂), 47.9 (s, C-3), 43.1 (t, N-CH₂), 27.0 (q, C-11), 31.4 (t), 26.6 (t), 26.2 (t) und 22.4 (t, CH₂), 15.9 (q) und 13.9 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 447 (96) [$M(^{81}\text{Br})$], 445 (92) [$M(^{79}\text{Br})$]⁺, 362 (96), 360 (100).

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} / nm (ϵ_{max} / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 428 (75 100).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1771 (s, C=O), 1708 (s, C=O), 1537 (vs), 1347 (s), 1302 (s), 1179 (s).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}_3$ (446.38)

ber.: C 61.89 H 6.32 N 3.14

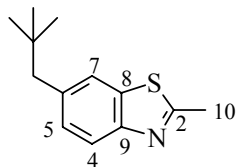
gef.: C 61.65 H 6.34 N 2.98.

6.3.3.4 Substituierte 3-Hydroxycyclobuten-1,2-dione

Die Verbindungen **44a–e** (s. Schema 34, S. 58) werden gemäß AAV 4, (S. 161) als dunkelgelbe bis braune Feststoffe in 78–92% Ausbeute als Rohprodukte erhalten und können ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden.

6.3.3.5 Vorstufen der substituierten Benzothiazolendgruppe

6.3.3.5.1 6-(2,2-Dimethylpropyl)-2-methyl-1,3-benzothiazol (**47**)



47

Zu einer Lösung von 6-Brom-2-methyl-1,3-benzothiazol (**46**)^[74] (4.000 g, 17.54 mmol) und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{NiCl}_2$ (0.189 g, 0.35 mmol) in wasserfreiem Diethylether (70 mL) wird bei 0 °C über eine Spritze innerhalb von 10 min eine GRIGNARD-Lösung [30 mL, aus 2,2-Dimethylpropylbromid (3.04 mL, 24.10 mmol) und Mg-Spänen (0.590 g, 24.27 mmol)] gegeben und die Mischung anschließend für 17 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit verd. HOAc (10 %, 10 mL), Extraktion mit Diethylether (3 × 20 mL), Waschen der vereinigten organischen Phasen mit ges. Na_2CO_3 -Lsg (20 mL) sowie Wasser (3 × 20 mL) und Trocknen (MgSO_4) wird der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rückstand wird **47** durch FC (150 g SiO_2 ; *n*-Pentan/Ethylacetat 5:1, R_f = 0.53) und Destillation (104–106 °C/0.4 mbar) als farbloser Feststoff erhalten (1.787 g, 46 %), der bei 51.5–53 °C schmilzt.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.83 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.3 Hz, 1 H; 4-H), 7.54 (d, $^4J_{7,5}$ = 1.5 Hz, 1 H; 7-H), 7.20 (dd, $^3J_{5,4}$ = 8.3, $^4J_{5,7}$ = 1.7 Hz, 1 H; 5-H), 2.80 (s, 3 H; 10-H), 2.59 (s, 2 H; CH_2), 0.92 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 165.9 (s, C-2), 151.7 (s, C-9), 136.6 (s, C-6), 135.2 (s, C-8), 128.8 (d, C-5), 122.5 (d, C-7), 121.2 (d, C-4), 50.1 (t, CH_2), 32.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20.0 (q, C-10).

MS (EI):

m/z [%]: 219 (27) $[M]^+$, 163 (100).

UV/Vis (CHCl₃):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\varepsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 296 \text{ nm} (1300), 242 (10600).$$

IR (KBr):

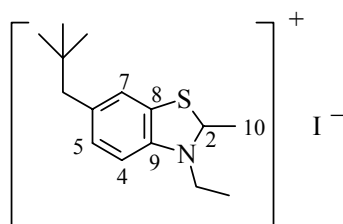
$$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2962 (\text{vs}), 1601 (\text{m}), 1524 (\text{s}), 1454 (\text{s}), 1364 (\text{s}), 1243 (\text{vs}), 1175 (\text{vs}), 1166 (\text{vs}), 871 (\text{m}), 836 (\text{s}), 820 (\text{s}).$$

C₁₃H₁₇NS (219.35)

ber.: C 71.18 H 7.81 N 6.39

gef.: C 71.32 H 7.69 N 6.33.

6.3.3.5.2 3-Ethyl-6-(2,2-dimethylpropyl)-2-methyl-1,3-benzothiazoliumiodid (**48**)



48

Nach AAV 1, *Methode A* (S. 160) werden das Benzothiazol **47** (s. Vers. 6.3.3.5.1) (1.500 g, 6.84 mmol), Ethyliodid (0.66 mL, 8.2 mmol) und MeNO₂ (2 mL) umgesetzt. Nach vierstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die erkaltete Mischung mit Diethylether (20 mL) versetzt, worauf sich eine ölige Schicht absetzt, die allmählich zu einem Kristallbrei erstarrt. Diese wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Nach Heißextraktion (Aceton) liegt **48** in Form farbloser Mikrokristalle (0.735 g, 29 %) mit einem Schmp. von 234 °C (DSC) vor.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 8.10 (d, $^3J_{4,5} = 8.7$ Hz, 1 H; 4-H), 8.02 (d, $^4J_{7,5} = 1.3$ Hz, 1 H; 7-H), 7.60 (dd, $^3J_{5,4} = 8.7$, $^4J_{5,7} = 1.6$ Hz, 1 H; 5-H), 4.99 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H; $\underline{\text{CH}_2}$), 3.50 (s, 3 H; 10-H), 2.69 (s, 2 H; $\underline{\text{CH}_2}$), 1.66 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3 H; $\underline{\text{CH}_3}$), 0.93 (s, 9 H; C($\underline{\text{CH}_3}$)₃).

^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 173.1 (s, C-2), 141.0 (s, C-6), 138.6 (s, C-9), 132.3 (d, C-5), 128.4 (s, C-8), 124.7 (d, C-7), 115.3 (d, C-4), 49.3 (t, CCH_2), 46.4 (t, NCH_2), 31.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.8 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.3 (q, C-10), 14.0 (q, CH_3).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 248 (100) [$\text{Kat.}^+(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NS}^+)$] $^+$.

UV/Vis (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 290 (9700), 244 (21900).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 2951 (vs), 1473 (s), 1411 (s), 1330 (s), 1201 (s), 827 (s).

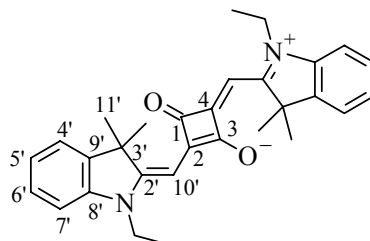
$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{INS}$ (375.31)

ber.: C 48.00 H 5.91 N 3.73

gef.: C 48.01 H 5.98 N 3.57.

6.3.4 Monomere Quadraine

6.3.4.1.1 2,4-Bis[(1-ethyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methyl]cyclobutenediylum-1,3-diolat (49a)



49a

Die Methylenbase **36a**^[95a] (1.180 g, 6.30 mmol) wird nach AAV 5 (S. 161) mit Quadratsäure (0.36 g, 3.16 mmol) in 30 mL Lösungsmittel umgesetzt. Aus dem Rohprodukt wird durch FC (100 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 20:1, *R_f* = 0.44) und Heißextraktion (MeOH) **49a** als dunkelgrüner Feststoff (1.179 g, 83 %) erhalten, der sich bei ca. 290 °C zersetzt (DSC).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.36 (d, ³*J*_{4',5'} = 7.4 Hz, 2 H; 4'-H), 7.33–7.29 (m, 2 H; 6'-H), 7.17–7.13 (m, 2 H; 5'-H), 6.99 (d, ³*J*_{7',6'} = 7.9 Hz, 2 H; 7'-H), 5.96 (s, 2 H; 10'-H), 4.08 (br. s, 4 H; 2 × N-CH₂), 1.79 (s, 12 H; 11'-H), 1.40 (t, ³*J*_{H,H} = 7.2 Hz, 6 H; 2 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = ca. 182.0 (s, C-1, -3), 179.7 (s, C-2, -4), 169.6 (s, C-2'), 142.3 (s) und 142.0 (s, C-8', -9'), 127.8 (d, C-6'), 123.7 (d, C-5'), 122.3 (d, C-4'), 109.1 (d, C-7'), 86.2 (d, C-10'), 49.3 (s, C-3'), 38.4 (t, N-CH₂), 27.0 (q, C-11'), 12.0 (q, CH₃).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 452 (100) [*M*]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

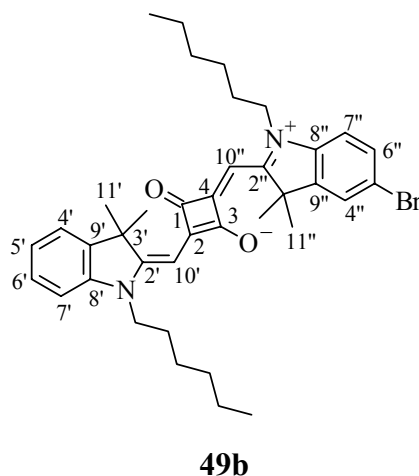
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2927 (w), 1602 (vs), 1499 (vs), 1482 (vs), 1308 (vs), 1284 (vs), 1276 (vs), 1202 (vs), 1069 (vs).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (452.59)

ber.: C 79.61 H 7.13 N 6.19

gef.: C 79.17 H 7.35 N 6.01.

6.3.4.1.2 2-(5-Brom-1-hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methyl-4-(1-hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methylcyclobutendiylum-1,3-diolat (49b)



Nach der Umsetzung des Hydroxycyclobutendions **44c** (6.00 g, 17.7 mmol), der Methylenbase **36e** (s. Vers. 6.3.3.1.2) (6.27 g, 19.5 mmol) und Chinolin (2.55 mL, 21.58 mmol) gemäß AAV 5 (S. 161) in 50 mL Lösungsmittel wird aus dem Rohprodukt durch zweimalige FC (200 g SiO_2 ; CH_2Cl_2 /Diethylether 40:1, $R_f = 0.13$) ein grünblauer Feststoff (4.530 g, ca. 40 %) mit ausreichender Reinheit für synthetische Zwecke gewonnen. Eine analysenreine Probe von **49b** wird durch PSC mit den gleichen Lösungsmitteln, Heißextraktion (Diethylether) und Kristallisation aus der etherischen Lösung mit Hilfe der Gasdiffusionsmethode (*n*-Pentan) erhalten und schmilzt bei 183 °C (DSC).

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.43–7.36 (m, 3 H; 4'-, 4''-, 6''-H), 7.34–7.30 (m, 1 H; 6'-H), 7.19–7.15 (m, 1 H; 5'-H), 7.01 (d, $^3J_{7',6'} = 7.9$ Hz, 1 H; 7'-H), 6.81 (d, $^3J_{7'',6''} = 8.3$ Hz, 1 H; 7''-H), 6.00 (s, 1 H) und 5.93 (s, 1 H; 10'-, 10''-H), 4.02 (br. s, 2 H) und 3.91 (br. s, 2 H; $2 \times \text{N-CH}_2$), 1.79–1.85 (m, 16 H; 11'-, 11''-H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.42–1.32 (m, 12 H; $6 \times \text{CH}_2$), 0.91–0.87 (m, 6 H; $2 \times \text{CH}_3$).

 ^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 181.1 (s, C-1, -3), 178.8 (s, C-2, -4), 171.1 (s, C-2'), 168.4 (s, C-2''), 144.2 (s, C-9''), 2×142.3 (s, C-8', -9'), 141.7 (s, C-8''), 130.6 (d, C-6''), 127.8 (d, C-6'), 125.6 (d, C-4''), 124.0 (d, C-5'), 122.3 (d, C-4'), 116.0 (s, C-5''), 110.3 (d, C-7''), 109.6 (d, C-7'), 86.9 (d) und 86.8 (d, C-10', -10''), 49.5 (s) und 49.1 (s, C-3', -3''), 43.9 (t) und 43.7 (t, $2 \times \text{N-CH}_2$), 27.2 (q, C-11''), 26.9 (q, C-11'), 31.5 (t), 27.1 (t), 26.8 (t), 26.7 (t) und 22.5 (t, CH_2), 13.9 (q, CH_3).

MS (EI):

m/z [%]: 644 (100) [$M(^{81}\text{Br})$] $^{+\bullet}$, 642 (96), [$M(^{79}\text{Br})$] $^{+\bullet}$.

UV/Vis : s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

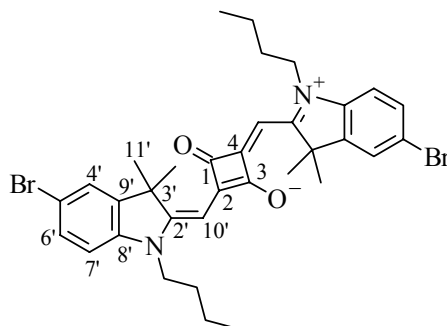
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2924 (w), 1598 (s), 1494 (vs), 1272 (vs), 1171 (vs), 1076 (vs).

$\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (643.71)

ber.: C 70.91 H 7.36 N 4.35

gef.: C 70.72 H 7.45 N 4.18.

6.3.4.1.3 2,4-Bis[(5-brom-1-butyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methyl]-cyclobutendiylum-1,3-diolat (**49c**)

**49c**

Nach Reaktion der Methylenbase **36d** (s. Vers. 6.3.3.1.1) (1.50 g, 5.1 mmol) und Quadratsäure (0.297 g, 2.60 mmol) nach AAV 5 (S. 161) in 15 mL Lösungsmittel wird **49c** aus dem Rohprodukt nach FC (100 g SiO₂; CHCl₃/Ethylacetat 5:1, *R_f* = 0.27) als dunkelvioletter Feststoff 1.075 g (63 %) gemäß der Fällungsmethode erhalten, der bei 269 °C schmilzt (DSC).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.45 (d, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz, 2 H; 4'-H), 7.41 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.3$, $^4J_{6',4'} = 1.9$ Hz, 2 H; 6'-H), 6.85 (d, $^3J_{7',6'} = 8.3$ Hz, 2 H; 7'-H), 5.96 (s, 2 H; 10'-H), 3.96 (br. s, 4 H; 2 × N-CH₂), 1.82–1.74 (m, 16 H; 11'-H, 2 × CH₂), 1.50–1.40 (m, 4 H; 2 × CH₂), 0.99 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 6 H; 2 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.1 (s, C-1, -3), 180.4 (s, C-2, -4), 169.5 (s, C-2'), 144.2 (s, C-9'), 141.6 (s, C-8'), 130.7 (d, C-6'), 125.7 (d, C-4'), 116.6 (s, C-5'), 110.7 (d, C-7'), 87.1 (d, C-10'), 49.3 (s, C-3'), 43.7 (t, N-CH₂), 27.1 (q, C-11'), 29.0 (t) und 20.3 (t, CH₂), 13.8 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 668 (65) [*M*(2 ⁸¹Br)]⁺, 666 (100) [*M*(⁸¹Br, ⁷⁹Br)]⁺, 664 (51) [*M*(2 ⁷⁹Br)]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

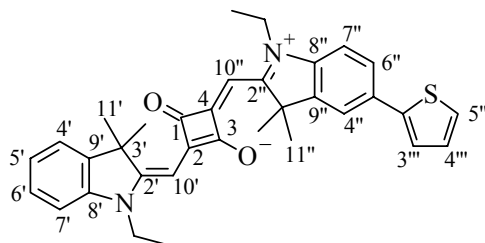
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3097 (w), 2956 (w), 1610 (s), 1590 (s), 1498 (vs), 1476 (vs), 1450 (vs), 1269 (vs), 1183 (vs), 1070 (vs).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (666.49)

ber.: C 61.27 H 5.75 N 4.20

gef.: C 61.15 H 5.77 N 4.06.

6.3.4.1.4 2-(1-Ethyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methyl-4-[5-(2-thienyl)-1-ethyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden]methylcyclobutendiylum-1,3-diolat (49d)



49d

Das aus dem Quartärsalz **40** (s. Vers. 6.3.3.2.5) (0.500 g, 1.40 mmol), dem Hydroxycyclobutendion **44a** (0.400 g, 1.40 mmol) und Chinolin (0.17 mL, 1.4 mmol) in 50 mL Lösungsmittel nach AAV 5 (S. 161) erhaltene Rohprodukt wird durch FC (100 g SiO_2 ; 1. Toluol/ CHCl_3 /Ethylacetat 1:1:1 zur Entfernung unpolarer Nebenprodukte, 2. CHCl_3 /EtOH 10:1 zur Elution von **49d**, $R_f = 0.57$) gereinigt. Durch Heißextraktion (MeOH) wird **49d** als Hemihydrat in Form dünner grüner, metallisch glänzender Nadeln (0.564 g, 74 %) mit einem Schmp. von 255 °C (DSC) gewonnen.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.57–7.54 (m, 2 H; 4''-, 6''-H), 7.36 (d, $^3J_{4',5'} = 7.3$ Hz, 1 H; 4'-H), 7.34–7.26 (m, 3 H; 6'-, 3'''-, 5'''-H), 7.17–7.14 (m, 1 H; 5'-H), 7.09 (dd, $^3J_{4''',5'''} = 5.1$, $^3J_{4''',3'''} = 3.7$ Hz, 1 H; 4'''-H), 7.00 (d, $^3J_{7',6'} = 7.9$ Hz, 1 H; 7'-H), 6.98 (d, $^3J_{7'',6''} = 8.7$ Hz, 1 H; 7''-H), 5.99 (s, 1 H; 10'-H), 5.98 (s, 1 H; 10''-H), 4.09 (br. s, 4 H; 2 \times N-CH₂), 2.27 (br. s, 1 H, H₂O), 1.83 (s, 6 H; 11''-H), 1.80 (s, 6 H; 11'-H), 1.40 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 6 H; 2 \times CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.3 (s) und 181.4 (s, C-1, -3), 180.1 (s, C-2), 179.0 (s, C-4), 170.0 (s, C-2'), 168.8 (s, C-2''), 144.1 (s, C-2'''), 143.0 (s, C-9''), 142.3 (s) und 141.9 (s, C-8', -9'), 141.5 (s, C-8''), 130.3 (s, C-5''), 128.1 (d, C-4'''), 127.8 (d, C-6'), 125.8 (d, C-6''), 124.5 (d, C-5'''), 123.8 (d, C-5'), 122.8 (d, C-3'''), 122.3 (d, C-4'), 120.0 (d, C-4''), 109.3 (d) und 109.2 (d, C-7', -7''), 86.6 (d, C-10''), 86.4 (d, C-10'), 49.4 (s, C-3'), 49.2 (s, C-3''), 38.5 (t, N-CH₂), 27.1 (q, C-11''), 26.9 (q, C-11'), 12.0 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 534 (100) [M]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

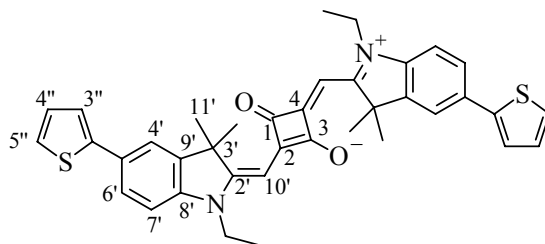
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963 (w), 1603 (s), 1497 (vs), 1482 (vs), 1458 (vs), 1277 (vs), 1198 (vs), 1100 (s), 1055 (vs).

C₃₄H₃₄N₂O₂S \times 0.5 H₂O (543.72)

ber.: C 75.11 H 6.49 N 5.15

gef.: C 75.05 H 6.45 N 5.10.

6.3.4.1.5 2,4-Bis{[5-(2-thienyl)-1-ethyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden]methyl}cyclobutendiylum-1,3-diolat (**49e**)

**49e**

Die Methylenbase **41** (s. Vers. 6.3.3.2.6) (0.600 g, 1.70 mmol) wird nach AAV 5 (S. 161) mit Quadratsäure (0.13 g, 1.14 mmol) in 10 mL Lösungsmittel umgesetzt. Aufarbeitung des Rohprodukts durch FC (50 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 40:1, $R_f = 0.27$) und Heißextraktion (MeOH) liefert **49e** als Hydrat in Form eines dunkelgrünen Feststoffs (0.210 g, 30 %), der bei 293 °C schmilzt (DSC).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.57–7.55 (m, 4 H; 4'-, 6'-H), 7.30 (dd, $^3J_{3'',4''} = 3.6$, $^4J_{3'',5''} = 1.2$ Hz, 2 H; 3''-H), 7.26 (dd, $^3J_{5'',4''} = 4.9$, $^4J_{5'',3''} = 1.0$ Hz, 2 H; 5''-H), 7.09 (dd, $^3J_{4'',5''} = 5.1$, $^3J_{4'',3''} = 3.6$ Hz, 2 H; 4''-H), 6.99 (d, $^3J_{7',6'} = 8.7$ Hz, 2 H; 7'-H), 5.99 (s, 2 H; 10'-H), 4.09 (br. s, 4 H; 2 × N-CH₂), 1.95 (br. s, 2 H, H₂O), 1.83 (s, 12 H; 11'-H), 1.41 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6 H; 2 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.3 (s, C-1, -3), 179.6 (s, C-2, -4), 169.2 (s, C-2'), 144.1 (s, C-2''), 143.1 (s, C-9'), 141.4 (s, C-8'), 130.5 (s, C-5'), 128.1 (d, C-4''), 125.8 (d, C-6'), 124.6 (d, C-5''), 122.9 (d, C-3''), 120.1 (d, C-4'), 109.4 (d, C-7'), 86.8 (d, C-10'), 49.3 (s, C-3'), 38.6 (t, N-CH₂), 27.1 (q, C-11'), 12.1 (q, CH₃).

MS (EI):

m/z [%]: 616 (100) [M]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

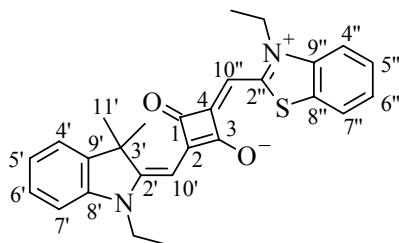
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2962 (w), 1602 (s), 1497 (vs), 1479 (vs), 1459 (vs), 1417 (s), 1278 (vs), 1195 (vs), 1066 (vs).

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (634.86)

ber.: C 71.89 H 5.99 N 4.41

gef.: C 72.22 H 5.82 N 4.34.

6.3.4.1.6 2-(3-Ethyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)methyl-4-(1-ethyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methylcyclobutendiylum-1,3-diolat (49f)



49f

Nach Umsetzung des Hydroxycyclobutendions **44a** (0.640 g, 2.26 mmol), 3-Ethyl-2-methyl-1,3-benzothiazoliumtetrafluoroborat (**45**)^[138] (0.599 g, 2.26 mmol) und Chinolin (0.36 mL, 3.0 mmol) in 20 mL Lösungsmittel nach AAV 5 (S. 161) wird das Rohprodukt durch FC (100 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1, R_f = 0.45) gereinigt. Nach Heißextraktion (MeOH) liegt **49f** als Methanoladdukt in kurzen grünen, metallisch glänzenden Nadeln (0.524 g, 50 %) vor, die bei 275 °C (DSC) schmelzen.

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.58 (dd, $^3J_{7'',6''} = 7.8$, $^4J_{7'',5''} = 0.7$ Hz, 1 H; 7''-H), 7.43–7.39 (m, 1 H; 5''-H), 7.32 (d, $^3J_{4',5'} = 7.3$ Hz, 1 H; 4'-H), 7.30–7.21 (m, 3 H; 6'-, 4'', 6''-H), 7.11–7.07 (m, 1 H; 5'-H), 6.94 (d, $^3J_{7',6'} = 7.9$ Hz, 1 H; 7'-H), 6.01 (s, 1 H; 10''-H), 5.80 (br. s, 1 H; 10'-H), 4.22 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H; N-CH₂), 4.00 (br. s, 2 H; N-CH₂), 3.50 (s, 1 H, MeOH), 1.78 (s, 6 H; 11'-H), 1.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3 H; CH₃), 1.36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3 H; CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3):

$\delta[\text{ppm}] =$ 183.1 (s) und 180.8 (s, C-1, -3), 179.5 (s, C-4), 175.2 (s, C-2), 167.6 (s, C-2'), 160.8 (s, C-2''), 142.2 (s, C-8'), 142.0 (s, C-9'), 140.4 (s, C-9''), 128.9 (s, C-8''), 127.6 (d, C-6'), 127.3 (d, C-5''), 124.4 (d, C-4''), 122.9 (d, C-5'), 122.3 (d, C-7''), 122.2 (d, C-4'), 111.5 (d, C-6''), 108.5 (d, C-7'), 85.8 (d, C-10'), 85.6 (d, C-10''), 48.7 (s, C-3'), 41.3 (t) und 38.0 (t, N- $\underline{\text{CH}}_2$), 27.2 (q, C-11'), 12.4 (q) und 11.8 (q, $\underline{\text{CH}}_3$).

MS (EI, 70 eV):

m/z [%]: 442 (100) $[M]^+ \cdot$.

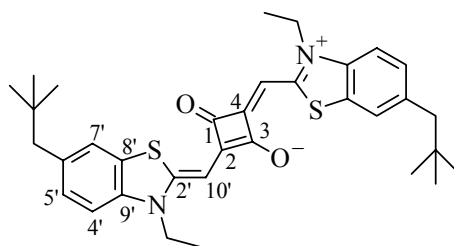
UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 2925 (w), 1597 (s), 1495 (vs), 1477 (vs), 1463 (vs), 1450 (vs), 1257 (vs), 1203 (vs), 1104 (vs).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \times 0.33 \text{ MeOH}$ (463.91) ber.: C 72.44 H 6.08 N 6.18
gef.: C 72.42 H 6.01 N 6.14.

6.3.4.1.7 2,4-Bis{[6-(2,2-dimethylpropyl)-3-ethyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden]-methyl}cyclobutendiylum-1,3-diolat (**49g**)



49g

Nach der Reaktion des Quartärsalzes **48** (s. Vers. 6.3.3.5.2) (0.500 g, 1.33 mmol), Quadratsäure (0.076 g, 0.67 mmol) und Chinolin (0.16 mL, 1.35 mmol) in 20 mL Lösungsmittel gemäß AAV 5 (S. 161) wird **49g** durch FC (100 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1, $R_f = 0.31$) isoliert. Nach Heißextraktion (MeOH) wird die erhaltene Lösung auf ca. 5 mL eingengt. Hieraus

kristallisieren kleine, quadratische grün-metallisch glänzende Plättchen (0.060 g, 16 %) mit einem Schmp. von 284 °C.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.28 (br. s, 2 H; 7'-H), 7.11 (dd, $^3J_{5',4'} = 8.4$, $^4J_{5',7'} = 1.5$ Hz, 2 H; 5'-H), 7.03 (d, $^3J_{4',5'} = 8.4$ Hz, 2 H; 4'-H), 5.84 (s, 2 H; 10'-H), 4.13 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 4 H; N-CH₂), 2.52 (s, 4 H; CH₂), 1.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.22$ Hz, 6 H; CH₃), 0.90 (s, 18 H; C(CH₃)₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 174.6 (s, C-2, -4), 158.8 (s, C-2'), 139.0 (s, C-9'), 136.0 (s, C-8'), 129.3 (d, C-5'), 128.3 (s, C-6'), 123.5 (d, C-7'), 110.1 (d, C-4'), 84.7 (d, C-10'), 49.7 (t, CH₂), 40.9 (t, N-CH₂), 31.9 (s, C(CH₃)₃), 29.2 (q, C(CH₃)₃), 12.4 (q, CH₃), Signale für C-1, -3 wurden nicht beobachtet.

MS (EI):

m/z [%]: 572 (100) [M]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 32, S. 136.

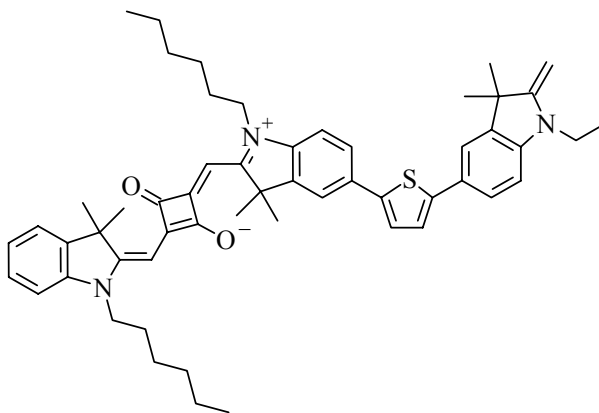
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2955 (w), 1605 (s), 1456 (vs), 1429 (vs), 1408 (vs), 1351 (s), 1245 (vs), 1226 (vs), 1088 (s).

C₃₄H₄₀N₂O₂S₂ (572.83)

ber.:	C 71.29	H 7.04	N 4.89	S 11.20
gef.:	C 70.93	H 7.10	N 4.76	S 11.24.

6.3.4.1.8 2-{5-[(1-Ethyl-3,3-dimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol-5-yl)-2-thienyl]-1-hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden}methyl-4-(1-hexyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-yliden)methylcyclobutendiylum-1,3-diolat (49h**)**



49h

Gemäß AAV 2 (S. 160) wird das Quadrain **49b** (s. Vers. 6.3.4.1.2) (2.05 g, ca. 3.2 mmol) mit der stannylierten Methylenbase **42** (s. Vers. 6.3.3.2.7) (1.950 g, ca. 3.49 mmol) und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (0.046 g, 0.04 mmol) in wasserfreiem DMF (15 mL) umgesetzt und der Ansatz wie beschrieben aufgearbeitet. Zweimalige FC (200 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1, $R_f = 0.17$) ergibt **49h** in für die weitere Synthese ausreichender Reinheit als blaue, sehr viskose Masse (1.767 g, ca. 67 %).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.56–7.54 (m, 2 H), 7.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1 H), 7.34–7.29 (m, 3 H), 7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 1 H), 7.17–7.13 (m, 2 H), 6.95–7.00 (m, 2 H), 6.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H), 5.98 (s, 1 H) und 5.97 (s, 1 H), 3.99 (br. s, 2 H), 3.94 (br. s, 2 H) und 3.90 (br. s, 2 H), 3.59 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2 H), 1.84 (s, 9 H) und 1.80 (s, 9 H), 1.44–1.32 (m, 16 H), 1.20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3 H), 0.91–0.88 (m, 6 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] = 182.4 (s), 179.6 (s), 178.8 (s), 170.2 (s), 169.2 (s), 160.8 (s), 145.3 (s), 144.7 (s), 143.0 (s), 142.4 (s), 142.3 (s), 141.7 (s), 141.1 (s), 138.5 (s) und 130.6 (s), 127.8 (d), 125.4 (d) und 125.1 (d), 124.9 (s), 123.7 (d), 123.6 (d), 122.3 (d), 122.0 (d), 119.6 (d), 119.4 (d), 109.6 (d), 109.4 (d), 105.0 (d), 86.9 (d) und 86.7 (d), 73.9 (t, $=\text{CH}_2$), 49.4 (s), 49.2 (s) und 44.2 (s), 43.8 (t), 43.7 (t), 36.7 (t) und 31.5 (t), 30.0 (q) und 27.2 (q), 27.0 (t), 26.8 (t) und 22.5 (t), 14.0 (q) und 10.8 (q).

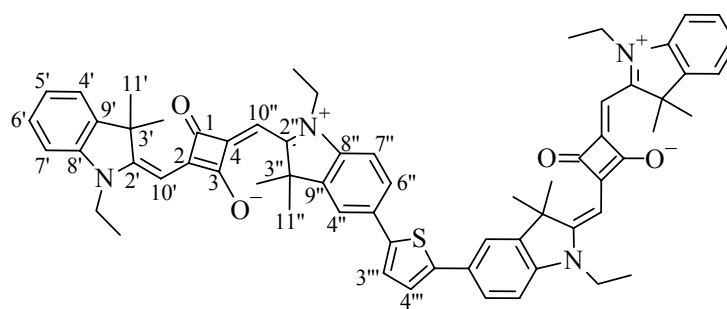
MS (EI, 70 eV):

m/z [%]: 832 (100) $[M]^+$.

$C_{55}H_{65}N_3O_2S_2$ (832.20)

6.3.5 Verbrückte dimere und oligomere Quadraine

6.3.5.1.1 ISQ-Dimer 50a



50a

Die Reaktion des dimeren Quartärsalzes **38a** (s. Vers. 6.3.3.2.2) (0.200 g, ca. 0.28 mmol) mit dem Hydroxycyclobutendion **44a** (0.168 g, 0.59 mmol) und Chinolin (0.08 mL, 0.07 mmol) nach AAV 5 (S. 161) in 20 mL Lösungsmittel und Aufarbeitung des Rohprodukts liefert nach zweimaliger FC (100 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 10:1, R_f = 0.58) das Dihydrat von **50a** als grünen Feststoff (0.108 g, ca. 38 %), mit einem Schmp. von 279 °C (DSC).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.60–7.58 (m, 4 H; 4'', 6''-H), 7.38 (d, $^3J_{4',5'} = 7.3$ Hz, 2 H; 4'-H), 7.35–7.29 (m, 4 H; 6'-, 3''', 4'''-H), 7.19–7.15 (m, 2 H; 5'-H), 7.03–6.99 (m, 4 H; 7'-, 7''-H), 6.00 (s, 2 H; 10'-H), 5.99 (s, 2 H; 10''-H), 4.10 (br. s, 8 H; 4 × N-CH₂), 2.00 (br. s, 4 H, H₂O), 1.85 (s, 12 H; 11''-H), 1.80 (s, 12 H; 11'-H), 1.44–1.39 (m, 12 H; 4 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.4 (s, C-1, -3), 180.0 (s) und 178.8 (s, C-2, -4), 170.1 (s, C-2'), 168.7 (s, C-2''), 143.0 (s, C-9'', -2''', -5'''), 142.3 (s, C-9'), 141.9 (s, C-8'), 141.6 (s, C-8''), 130.1 (s, C-5''), 127.8 (d, C-6'), 125.4 (d, C-6''), 123.9 (d, C-5'), 123.8 (d, C-3''', -4'''), 122.4

(d, C-4'), 119.6 (d, C-4''), 2×109.3 ($2 \times$ d, C-7', -7''), 86.7 (d) und 86.5 (d, C-10', -10''), 49.4 (s, C-3'), 49.2 (s, C-3''), 38.5 (t, N-CH₂), 27.2 (q, C-11''), 26.9 (q, C-11'), 12.1 (q, CH₃).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 983.7 (100) [$M-H$]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139.

IR (KBr):

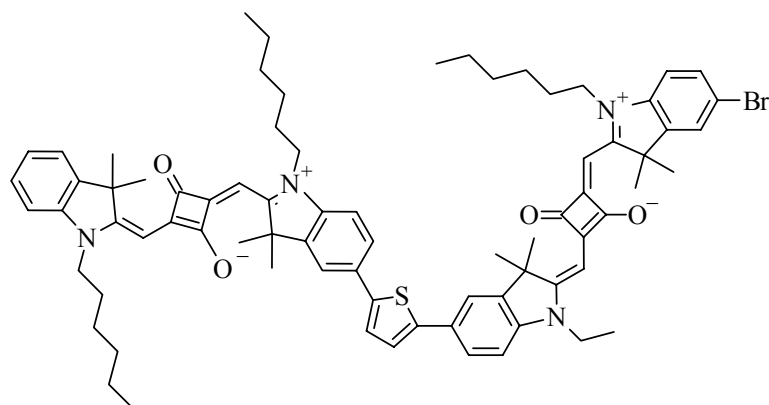
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2960 (w), 2360 (w), 1599 (s), 1494 (vs), 1479 (vs), 1457 (vs), 1274 (vs), 1197 (vs), 1065 (vs).

C₆₄H₆₄N₄O₄S \times 2 H₂O (1021.33)

ber.: C 75.27 H 6.71 N 5.49

gef.: C 75.13 H 6.61 N 5.74.

6.3.5.1.2 Monobromdimer 50b



50b

Das monomere Zwischenprodukt **49h** (s. Vers. 6.3.4.1.8) (1.458 g, ca. 1.75 mmol) wird mit dem Hydroxycyclobutendion **44e** (0.753 g, ca. 1.80 mmol) in 75 mL Lösungsmittel gemäß AAV 5 (S. 161) umgesetzt. Durch FC (100 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 30:1, R_f = 0.23) und Heißextraktion (MeOH) wird **50b** als grüner Feststoff (1.165 g, ca. 54 %) gewonnen, der bei 178 °C (DSC) schmilzt.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.62–7.57 (m, 4 H), 7.44–7.31 (m, 6 H), 7.20–7.12 (m, 1 H), 7.04–6.95 (m, 3 H), 6.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H), 2×5.99 ($2 \times$ s, 2 H), 5.97 (s, 1 H) und 5.95 (s, 1 H), 4.00 (br. s, 8 H), 1.85 (br. s), 1.80 (br. s) und 1.79 (br. s, Σ 30 H), 1.42–1.30 (m, 21 H), 0.93–0.89 (m, 9 H).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = ca. 179–182²⁴ ($4 \times$ s), 170.4 (s), 168.9 (s), 143.1 (s), 142.8 (s) und 142.4 (s), 130.6 (d), 130.4 (s) und 129.9 (s), 127.8 (d), 125.7 (d), 125.4 (d), 125.3 (d), 123.9 (d), 123.7 (d), 122.3 (d), 119.6 (d) und 119.5 (d), 116.3 (s), 2×109.5 (d), 86.9 (d) und 86.8 (d), 49.4 (s), 49.2 (s) und 49.1 (s), 43.8 (t) und 31.5 (t), 27.2 (q), 27.1 (q), 27.0 (q) und 26.9 (q), 26.9 (t), 26.7 (t), 26.6 (t) und 22.5 (t), 13.9 (q) und 12.1 (q).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 1231.6 (100) [$(M(^{81}\text{Br})\text{--H})^+$].

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139.

IR (KBr):

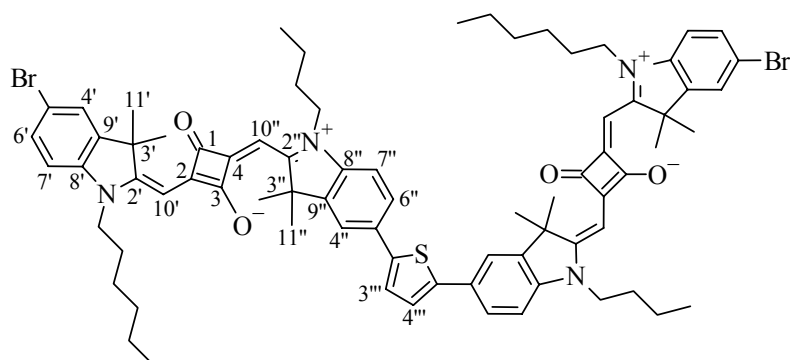
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (w), 1604 (s), 1496 (vs), 1479 (vs), 1456 (vs), 1274 (vs), 1173 (vs), 1099 (vs), 1072 (vs).

C₇₆H₈₇BrN₄O₄S (1232.49)

ber.: C 74.06 H 7.11 N 4.55

gef.: C 74.13 H 7.15 N 4.47.

²⁴ Diese sehr intensitätsschwachen Signale werden zwar im Spektrum, nicht jedoch im Linienausdruck beobachtet.

6.3.5.1.3 Bisbromdimer **50c****50c**

Nach Umsetzung des dimeren Quartärsalzes **38b** (s. Vers. 6.3.3.2.3) (0.650 g, ca. 0.95 mmol), dem Hydroxycyclobutendion **44e** (0.846 g, ca. 1.90 mmol) und Chinolin (0.24 mL, 2 mmol) in 20 mL Lösungsmittel nach AAV 5 (S. 161) und FC des Rohprodukts (100 g SiO₂; CHCl₃/EtOH 40:1, *R_f* = 0.25) liegt ein grüner Feststoff (0.449 g, ca. 36 %) vor, dessen Reinheit für synthetische Zwecke ausreicht. Eine analysenreine Probe von **50c** wird durch PSC mit den gleichen Lösungsmitteln sowie Heißextraktion (MeOH) erhalten und weist einen Schmelzpunkt von 192 °C (DSC) auf.

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.59–7.58 (m, 4 H; 4'-, 6''-H), 7.45 (s, 2 H; 4'-H), 7.40 (d, $^3J_{6',7'} = 8.4$ Hz, 2 H; 6'-H), 7.31 (s, 2 H; 3'''-, 4'''-H), 7.02 (d, $^3J_{7'',6''} = 8.8$ Hz, 2 H; 7''-H), 6.84 (d, $^3J_{7',6'} = 8.8$ Hz, 2 H; 7'-H), 6.03 (s, 2 H; 10'-H), 5.97 (s, 2 H; 10''-H), 4.04 (br. s, 4 H) und 3.93 (br. s, 4 H; 4 × N-CH₂), 1.86 (s, 12 H; 11''-H), 1.79 (s, 12 H; 11'-H), 1.86–1.79 (m, 8 H; 4 × CH₂), 1.54–1.26 (m, 16 H; 8 × CH₂), 1.01 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 6 H; 2 × CH₃), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 6 H; 2 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.2 (s, C-1, -3), 180.0 (s, C-4), 179.1 (s, C-2), 169.9 (s, C-2''), 168.8 (s, C-2'), 144.1 (s, C-9'), 143.1 (s, C-9''), 142.9 (s, C-2''', -5'''), 141.8 (s, C-8''), 141.6 (s, C-8'), 130.6 (d, C-6'), 130.3 (s, C-5''), 125.6 (d, C-4'), 125.3 (d, C-6''), 123.8 (d, C-3''', -4'''), 119.4 (d, C-4''), 116.3 (s, C-5'), 110.5 (d, C-7'), 109.8 (d, C-7''), 87.3 (d, C-10'), 86.9 (d, C-10''), 49.3 (s, C-3''), 49.1 (s, C-3'), 43.7 (t, N-CH₂), 27.0 (q,

C-11',11''), 31.4 (t), 29.1 (t), 26.8 (t), 26.6 (t), 22.4 (t) und 20.3 (t, $\underline{\text{CH}_2}$), 13.9 (q) und 13.8 ($\underline{\text{CH}_3}$).

MS (FAB pos.):

m/z [%]: 1309.6 (100) [$(M(^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br})-\text{H})^+$].

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139.

IR (KBr):

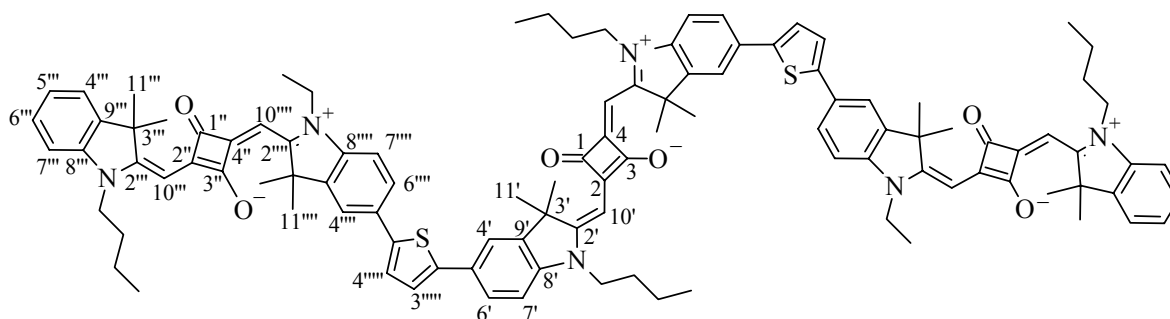
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (w), 1605 (s), 1497 (vs), 1476 (vs), 1453 (vs), 1273 (vs), 1173 (vs), 1075 (vs).

$\text{C}_{76}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (1311.41)

ber.: C 69.61 H 6.61 N 4.27

gef.: C 69.26 H 6.68 N 4.22.

6.3.5.1.4 ISQ-Trimer 51



51

Gemäß AAV 2 (S. 160) wird das Quadrain **49c** (s. Vers. 6.3.4.1.3) (0.900 g, 1.35 mmol) mit der stannylierten Methylenbase **42** (s. Vers. 6.3.3.2.7) (1.66 g, ca. 2.97 mmol) und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (0.035 g, 0.03 mmol) in wasserfreiem DMF (15 mL) umgesetzt und der Ansatz wie beschrieben aufgearbeitet. Das Zwischenprodukt **49i** (s. Tabelle 5, S. 60) wird nach FC (100 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1, R_f = 0.26–0.35) als dunkelgrüne hochviskose Masse erhalten, die nicht weiter gereinigt wird (vgl. **49h**, Vers. 6.3.4.1.8). Hiervon werden 1.4 g mit dem Hydroxycyclobutendion **44b** (0.835 g, ca. 2.68 mmol) in Toluol/*n*-Butanol 1:1 (30 mL) kondensiert und der Ansatz aufgearbeitet (vgl. AAV 5, S. 161). Nach zweimaliger FC (50 g SiO_2 ;

CHCl₃/EtOH 40:1, $R_f = 0.17$) wird nach der Fällungsmethode hydratisiertes **51** als dunkelgrüner Feststoff (0.214 g, ca. 16% bezogen auf **49c**) erhalten, der sich ab ca. 246 °C zersetzt (DSC).

¹H NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 7.60–7.58 (m, 8 H; 4'-, 4'''-, 6'-, 6'''-H), 7.37 (d, $^3J_{4''',5''} = 7.3$ Hz, 2 H; 4'''-H), 7.34–7.30 (m, 6 H; 6'''-, 3'''-, 4'''-H), 7.16 (m, 2 H; 5'''-H), 7.02–6.98 (m, 6 H; 7'-, 7'''-, 7'''-H), 6.02 (s, 2 H), 6.01 (s, 2 H) und 5.98 (s, 2 H; 10'-, 10'''-, 10'''-H), 4.03 (br. s, 12 H; 6 × N-CH₂), 2.06 (s, 3 H, H₂O), 1.86–1.81 (m, 44 H; 11', 11'', 11'''-H, 4 × N-CH₂), 1.54–1.45 (m, 8 H; 4 × CH₂), 1.42 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6 H; 2 × CH₃), 1.04–0.98 (m, 12 H; 4 × CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 182.4 (s, C-1, -1'', -3, -3''), 180.2 (s) und 2 × 179.0 (2 × s, C-2, -2'', -4, -4''), 170.6 (s, C-2'''), 169.4 (s) und 168.5 (s, C-2', -2'''), 143.1 (s), 142.9 (s), 2 × 142.4 (2 × s) und 142.0 (s), 130.2 (s) und 130.0 (s, C-5', -5'''), 127.8 (d, C-6'''), 125.4 (d, C-6', -6'''), 2 × 123.8 (2 × d, C-5''', -3''', -4'''), 122.3 (d, C-4'''), 2 × 119.6 (2 × d, C-4', -4'''), 109.7 (d), 109.5 (d) und 109.3 (d, C-7', -7''', -7'''), 3 × 86.8 (3 × d, C-10', -10'', -10'''), 49.4 (s, C-3'''), 49.3 (s) und 49.2 (s, C-3', -3'''), 43.6 (t, N-CH₂), 27.2 (q, C-11', -11'''), 27.0 (q, C-11'''), 2 × 29.1 (t) und 20.4 (t, CH₂), 13.9 (q), 13.8 (q) und 12.0 (q, CH₃).

MS (MALDI/TOF):

m/z [%]: 1653 (17) [$M+Na$]⁺, 1630 (100) [$M+H$]⁺.

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139.

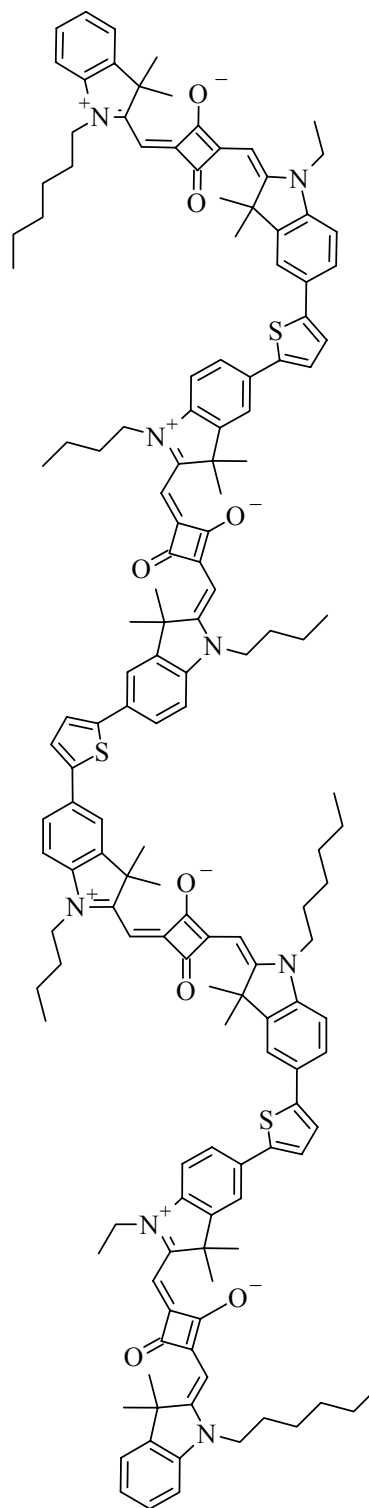
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2958 (w), 1605 (s), 1495 (vs), 1477 (vs), 1455 (vs), 1273 (vs), 1182 (vs), 1098 (s), 1069 (vs).

C ₁₀₆ H ₁₁₂ N ₆ O ₆ S ₂ × 1.5 H ₂ O (1657.24)	ber.:	C 76.82	H 6.99	N 5.07
	gef.:	C 76.79	H 6.89	N 4.81.

6.3.5.1.5 ISQ-Tetramer **52**

Die Kupplung des dimeren Quadrains **50c** (s. Vers. 6.3.5.1.3) (0.440 g, 0.336 mmol) und der stannylierten Methylenbase **42** (s. Vers. 6.3.3.2.7) (0.413 g, ca. 0.74 mmol) in Gegenwart von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (0.012 g, 0.01 mmol) in wasserfreiem DMF (15 mL) erfolgt gemäß AAV 2 (S. 160). Das Intermediat **50e** (s. Tabelle 6, S. 61) wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, ohne weitere Aufarbeitung in Toluol/*n*-Butanol 1:1 (20 mL) aufgenommen und mit dem Hydroxycyclobutendion **44c** (0.272 g, ca. 0.80 mmol) gemäß AAV 5 (S. 161) kondensiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und mit wäßriger KF-Lsg. (10 mL) für 12 h gerührt. Nach Filtration, Phasentrennung des Filtrates, Waschen der organischen Phase mit Wasser (3×50 mL) und Trocknen (MgSO_4) wird **52** zunächst durch FC (100 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1, $R_f = 0.21$) sowie PSC ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1, $R_f < 0.1$, Mehrfachtechnik) isoliert. Nach Fällungsmethode wird **52** als Dihydrat in Form eines violetten Feststoffs (0.088 g, 11 % bezogen auf **50c**) erhalten, der sich ab ca. 246 °C zersetzt (DSC).



52

^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.60–7.59 (m, 12 H), 7.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H), 7.34–7.30 (m, 8 H), 7.18–7.15 (m, 2 H), 7.02–6.98 (m, 8 H), 5.98 (s), 6.00 (s) und 6.02 (s, Σ 8 H), 4.02 (br. s, 16 H), 2.08 (br. s, ca. 4 H, H_2O), 1.87–1.81 (m, 60 H), 1.51–1.33 (m, 34 H), 1.02 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 6 H), 0.94–0.88 (m, 12 H).

 ^{13}C NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 182.4 (s), 180.2 (s), 179.3 (s), 179.2 (s), 178.7 (s), 170.6 (s), 2×169.4 ($2 \times$ s), 168.5 (s), 143.1 (s), 143.0 (s), 142.9 (s), 142.4 (s), 142.0 (s), 141.6 (s), 2×130.2 ($2 \times$ s) und 130.0 (s), 127.8 (d), 125.4 (d), 2×123.8 ($2 \times$ d), 122.3 (d), 119.6 (s), 119.5 (d), 109.7 (d), 109.5 (d), 109.3 (d), 87.2 (d) und 86.8 (d), 49.4 (s), 49.3 (s) und 49.1 (s), 43.8 (t), 31.5 (t), 29.2 (t), 27.1 (t), 27.0 (t), 26.7 (t), 22.5 (t) und 20.4 (t), 27.2 (q), 27.0 (q), 2×14.0 ($2 \times$ q), 13.9 (q) und 12.0 (q).

MS (MALDI/TOF):

m/z [%]: 2355 (17) $[M+\text{Na}]^+$, 2331 (100) $[M+\text{H}]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2955 (w), 1605 (s), 1497 (vs), 1478 (vs), 1456 (vs), 1274 (vs), 1173 (vs), 1098 (vs), 1070 (vs).

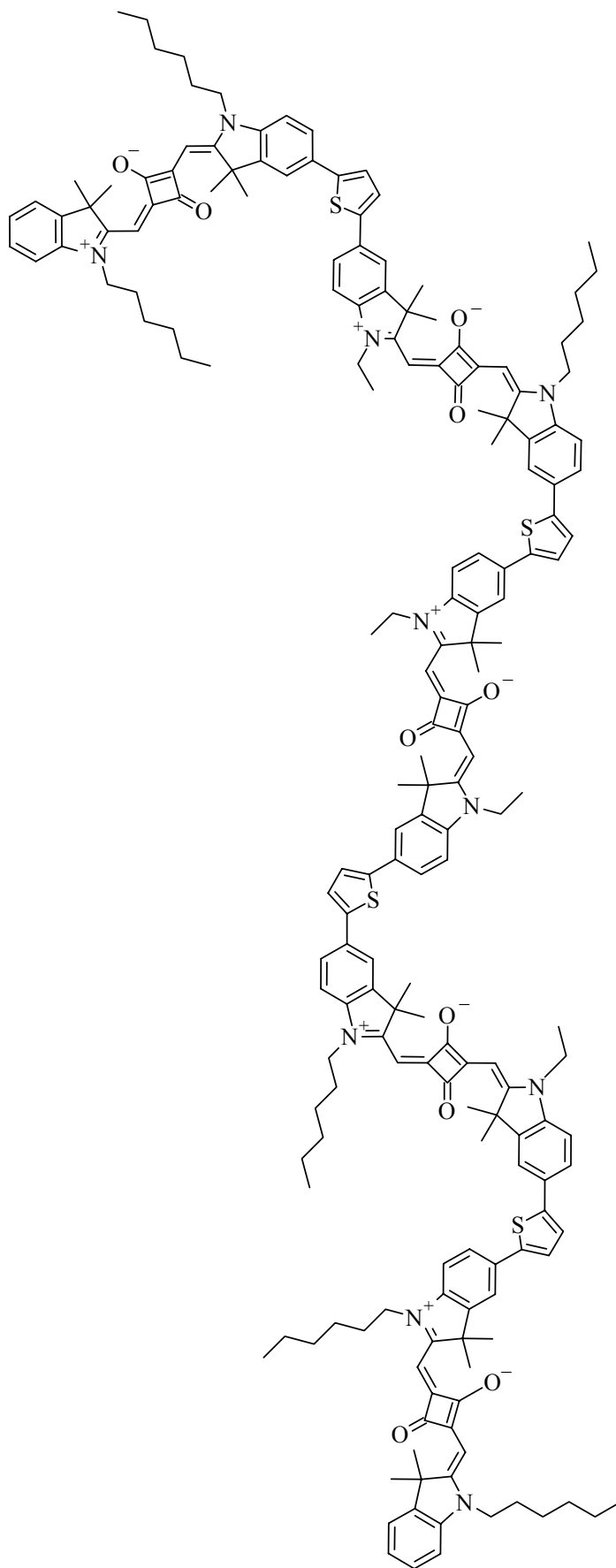
$\text{C}_{152}\text{H}_{168}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (2367.27)

ber.: C 77.12 H 7.32 N 4.73

gef.: C 76.91 H 7.36 N 4.55.

6.3.5.1.6 ISQ-Pentamer **53**

Nach der Kupplung des dimeren Quadrains **50b** (s. Vers. 6.3.5.1.2) (0.500 g, 0.406 mmol) und der stannylierten Methylenbase **42** (s. Vers. 6.3.3.2.7) (0.250 g, ca. 0.45 mmol) in Gegenwart von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (0.020 g, 0.017 mmol) in wasserfreiem DMF (15 mL) und Aufarbeitung gemäß AAV 2 (S. 160) wird aus dem Rohprodukt durch FC (100 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1, $R_f = 0.19$) das Zwischenprodukt **50d** (s. Tabelle 7, S. 62) (0.326 g, ca. 56 %) in nicht ganz reiner Form gewonnen. Dieses wird mit Quadratsäure (0.013 g, 0.11 mmol) in Toluol/*n*-Butanol 1:1 (20 mL) gemäß AAV 5 (S. 161) kondensiert und aufgearbeitet. Nach zweimaliger FC des hieraus erhaltenen Rohproduktes (200 g SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1, $R_f = 0.27$) und PSC ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1, $R_f = 0.20$, Mehrfachtechnik) liegt **53** nach der Fällungsmethode als dunkelvioletter Feststoff vor (0.088 g; ca. 15 % bezogen auf **50b**), der sich ab ca. 233 °C (DSC) zersetzt.



^1H NMR (CDCl_3):

δ [ppm] = 7.60–7.58 (m, 16 H), 7.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2 H), 7.34–7.30 (m, 10 H), 7.18–7.14 (m, 2 H), 7.03–6.97 (m, 10 H), 5.98 (s), 6.00 (s) und 6.01 (s, Σ 10 H), 4.00 (br. s) und 4.10 (br. s, Σ 20 H), 1.86–1.77 (m, 72 H), 1.50–1.30 (m, 48 H), 0.93–0.86 (m, 18 H).

 ^{13}C NMR:

δ [ppm] = Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung wurden keine aussagekräftigen Daten erhalten.

MS (MALDI/TOF):

m/z [%]: 2943 (42) $[M+\text{Na}]^+$, 2920 (100) $[M+\text{H}]^+$.

UV/Vis: s. Tabelle 34, S. 139

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2954 (w), 1601 (s), 1496 (vs), 1477 (vs), 1455 (vs), 1273 (vs), 1172 (vs), 1097 (s), 1066 (vs).

$\text{C}_{190}\text{H}_{208}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_4$ (2920.03)

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

7 Anhang

7.1 Kristalldaten

7.1.1 (7-Piperidino-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-yliden)piperidinium-perchlorat (15) (s. Abb. 7, S. 65 und Abb. 8, S. 66)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_4$
Molmasse	450.99
Temperatur	143 (2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 982.8 (2) \text{ pm}$ $\alpha = 88.557 (6)^\circ$ $b = 1042.4 (2) \text{ pm}$ $\beta = 75.355 (6)^\circ$ $c = 1140.9 (2) \text{ pm}$ $\gamma = 87.522 (6)^\circ$
Zellvolumen	$1.1297 (4) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.326 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.203 mm^{-1}
F(000)	484
Kristallgröße	$0.45 \times 0.23 \times 0.01$
Gemessener θ -Bereich	1.85 bis 26.37°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10380
Unabhängige Reflexe	4605 ($R_{\text{int}} = 0.1022$)
Vollständigkeit zu $\theta = 26.37^\circ$	99.6 %
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4605 / 443 / 321
Goodness-of-Fit an F^2	0.956
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0617, wR2 = 0.1583$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1098, wR2 = 0.1797$
Größtes Maximum und Minimum	664 und -394 e.nm^3

Tabelle 40: Gemessene Bindungslängen von **15**.

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
N'-C(7)	135.8(3)	C(5)-C(6)	147.0(4)
N'-C(6')	146.3(3)	C(5')-C(6')	151.1(4)
N'-C(2')	148.5(3)	C(5'')-C(6'')	151.4(4)
N''-C(2)	132.5(3)	C(6)-C(7)	151.6(4)
N''-C(6'')	148.0(3)	C(7)-C(8)	138.8(3)
N''-C(2'')	148.6(3)	C(8)-C(8A)	140.7(4)
C(1)-C(9A)	137.8(3)	C(8A)-C(9)	138.5(3)
C(1)-C(2)	141.1(4)	C(8A)-C(10A)	151.7(4)
C(2)-C(3)	150.7(4)	C(9)-C(9A)	140.8(3)
C(2')-C(3')	151.1(5)	C(10)-C(10A)	147.4(4)
C(2'')-C(3'')	151.8(4)		
C(3)-C(4)	151.4(4)		
C(3')-C(4')	153.1(5)	Cl-O(3)	140.2(9)
C(3'')-C(4'')	152.0(4)	Cl-O(2)	141.9(8)
C(4)-C(4A)	144.8(4)	Cl-O(4)	142.7(8)
C(4')-C(5')	153.5(4)	Cl-O(1)	142.9(7)
C(4'')-C(5'')	153.7(4)	Cl'-O(1')	140.1(9)
C(4A)-C(10)	148.3(4)	Cl'-O(4')	141.4(8)
C(4A)-C(9A)	151.5(4)	Cl'-O(3')	142.5(9)
C(5)-C(10A)	146.5(4)	Cl'-O(2')	143.1(9)

Tabelle 41: Gemessene Bindungswinkel von **15**.

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(7)-N'-C(6')	120.8(2)	N'-C(7)-C(6)	118.1(2)
C(7)-N'-C(2')	122.2(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.8(2)
C(6')-N'-C(2')	109.4(2)	C(7)-C(8)-C(8A)	124.0(2)
C(2)-N''-C(6'')	124.4(2)	C(9)-C(8A)-C(8)	121.5(2)
C(2)-N''-C(2'')	124.4(2)	C(9)-C(8A)-C(10A)	119.2(2)
C(6'')-N''-C(2'')	110.6(2)	C(8)-C(8A)-C(10A)	119.3(2)

Tabelle 41: Gemessene Bindungswinkel von **15** (Forts.).

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(9A)-C(1)-C(2)	123.1(2)	C(8A)-C(9)-C(9A)	124.0(2)
N"-C(2)-C(1)	121.8(2)	C(1)-C(9A)-C(9)	121.1(2)
N"-C(2)-C(3)	118.8(2)	C(1)-C(9A)-C(4A)	119.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(2)	C(9)-C(9A)-C(4A)	119.2(2)
N'-C(2')-C(3')	109.1(2)	C(10A)-C(10)-C(4A)	117.5(2)
N"-C(2'')-C(3'')	108.9(2)	C(5)-C(10A)-C(10)	118.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.9(2)	C(5)-C(10A)-C(8A)	111.0(2)
C(2')-C(3')-C(4')	111.5(3)	C(10)-C(10A)-C(8A)	111.9(2)
C(2'')-C(3'')-C(4'')	110.7(3)		
C(4A)-C(4)-C(3)	117.9(3)		
C(3')-C(4')-C(5')	111.3(2)	O(3)-Cl-O(2)	110.0(8)
C(3'')-C(4'')-C(5'')	110.6(2)	O(3)-Cl-O(4)	109.2(7)
C(4)-C(4A)-C(10)	119.2(3)	O(2)-Cl-O(4)	108.7(7)
C(4)-C(4A)-C(9A)	111.4(3)	O(3)-Cl-O(1)	110.0(7)
C(10)-C(4A)-C(9A)	112.1(2)	O(2)-Cl-O(1)	111.3(7)
C(10A)-C(5)-C(6)	118.8(3)	O(4)-Cl-O(1)	107.7(6)
C(6')-C(5')-C(4')	110.0(2)	O(1')-Cl'-O(4')	117.5(9)
C(6'')-C(5'')-C(4'')	110.2(2)	O(1')-Cl'-O(3')	103.4(8)
C(5)-C(6)-C(7)	112.6(2)	O(4')-Cl'-O(3')	107.1(7)
N'-C(6')-C(5')	109.7(2)	O(1')-Cl'-O(2')	107.9(9)
N"-C(6'')-C(5'')	109.2(2)	O(4')-Cl'-O(2')	109.2(9)
N'-C(7)-C(8)	123.0(2)	O(3')-Cl'-O(2')	111.8(8)

7.1.2 7-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-2,3,4,4a,5,6,10,10a-octahydroanthracen-2-on (10c) (s. Abb. 11, S. 71 und Abb. 13, S. 72)

Summenformel	C ₂₂ H ₂₅ NO
Molmasse	319.43
Temperatur	143 (2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ / n
Zelldimensionen	$a = 773.3 (2) \text{ pm} \quad \alpha = 90^\circ$
	$b = 629.5 (2) \text{ pm} \quad \beta = 95.32 (3)^\circ$
	$c = 3422.2 (5) \text{ pm} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.6586 (7) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.279 Mg m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.077 mm ⁻¹
F(000)	688
Kristallgröße	0.60 × 0.28 × 0.24
Gemessener Θ -Bereich	3.06 bis 25.01 °
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 7, -40 \leq l \leq 5$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3500
Unabhängige Reflexe	2927 ($R_{\text{int}} = 0.0249$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2927 / 228 / 219
Goodness-of-Fit an F^2	1.028
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0637, wR_2 = 0.1177$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1311, wR_2 = 0.1498$
Größtes Maximum und Minimum	209 und -207 e.nm ³

Tabelle 42: Gemessene Bindungslängen von **10c**.

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
O-C(2)	122.5(4)	C(7)-C(8)	134.5(4)
N-C(1')	137.4(4)	C(7)-C(4')	147.8(4)
N-C(2''')	144.5(4)	C(8)-C(8A)	144.3(4)
N-C(1''')	145.6(4)	C(8A)-C(9)	135.8(4)
C(1)-C(9A)	135.4(4)	C(8A)-C(10A)	151.1(4)
C(1)-C(2)	145.2(4)	C(9)-C(9A)	143.4(4)
C(2)-C(3)	151.0(5)	C(10)-C(10A)	151.9(4)
C(3)-C(4)	151.5(5)	C(1')-C(2'')	139.9(4)
C(4)-C(4A)	151.8(4)	C(1')-C(2')	140.7(4)
C(4A)-C(10)	150.8(4)	C(2')-C(3')	137.8(4)
C(4A)-C(9A)	152.1(4)	C(3')-C(4')	139.2(4)
C(5)-C(10A)	151.4(4)	C(4')-C(3'')	139.9(4)
C(5)-C(6)	151.4(4)	C(2'')-C(3'')	138.0(4)
C(6)-C(7)	150.9(4)		

Tabelle 43: Gemessene Bindungswinkel von **10c**.

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(1')-N-C(2''')	121.1(3)	C(9)-C(8A)-C(10A)	120.9(3)
C(1')-N-C(1''')	119.7(3)	C(8)-C(8A)-C(10A)	116.4(3)
C(2''')-N-C(1''')	117.9(3)	C(8A)-C(9)-C(9A)	123.8(3)
C(9A)-C(1)-C(2)	123.5(3)	C(1)-C(9A)-C(9)	121.5(3)
O-C(2)-C(1)	121.9(3)	C(1)-C(9A)-C(4A)	120.9(3)
O-C(2)-C(3)	120.9(3)	C(9)-C(9A)-C(4A)	117.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.2(3)	C(4A)-C(10)-C(10A)	113.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.8(3)	C(8A)-C(10A)-C(5)	109.4(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	112.1(3)	C(8A)-C(10A)-C(10)	111.0(2)
C(10)-C(4A)-C(4)	113.4(3)	C(5)-C(10A)-C(10)	113.3(2)
C(10)-C(4A)-C(9A)	110.2(3)	N-C(1')-C(2'')	121.9(3)
C(10)-C(4A)-C(9A)	110.2(3)	N-C(1')-C(2')	121.8(3)

Tabelle 43: Gemessene Bindungswinkel von **10c** (Forts.).

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(4)-C(4A)-C(9A)	111.2(3)	C(2'')-C(1')-C(2')	116.3(3)
C(10A)-C(5)-C(6)	112.4(2)	C(3')-C(2')-C(1')	121.4(3)
C(7)-C(6)-C(5)	113.3(3)	C(2')-C(3')-C(4')	122.7(3)
C(8)-C(7)-C(4')	123.4(3)	C(3')-C(4')-C(3'')	115.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.2(3)	C(3')-C(4')-C(7)	123.0(3)
C(4')-C(7)-C(6)	117.4(3)	C(3'')-C(4')-C(7)	121.4(3)
C(7)-C(8)-C(8A)	125.1(3)	C(3'')-C(2'')-C(1')	121.4(3)
C(9)-C(8A)-C(8)	122.7(3)	C(3'')-C(2'')-C(1')	121.4(3)

**7.1.3 2,3,4,4a,5,6,10,10a-Octahydro-7-(5-piperidino-2-thienyl)-2-anthryliden]methan-
dicarbonitril (11e)** (s. Abb. 12, S. 71 und Abb. 14, S. 72)

Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ S
Molmasse	413.57
Temperatur	143 (2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2 / c
Zelldimensionen	$a = 3297.2 (7) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 804.6 (2) \text{ pm}$ $\beta = 122.37 (2)^\circ$ $c = 1964.7 (4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4.402 (2) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte	1.248 Mg m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.165 mm ⁻¹
F(000)	1760
Kristallgröße	0.44 × 0.38 × 0.30
Gemessener θ -Bereich	3.07 bis 25.03 °
Indexbereich	$-39 \leq h \leq 32, -9 \leq k \leq 4, 0 \leq l \leq 23$

Anzahl der gemessenen Reflexe	5987
Unabhängige Reflexe	3885 ($R_{\text{int}} = 0.0525$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	3885 / 274 / 271
Goodness-of-Fit an F^2	1.026
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0632$, $wR_2 = 0.1194$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1185$, $wR_2 = 0.1452$
Größtes Maximum und Minimum	270 und -254 e.nm^3

Tabelle 44: Gemessene Bindungslängen von **11e**.

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
S(1)-C(5')	174.2(3)	C(6)-C(7)	150.3(5)
S(1)-C(2')	174.2(3)	C(7)-C(8)	135.5(4)
N(1)-C(2')	138.0(4)	C(7)-C(5')	145.2(4)
N(1)-C(1'')	144.8(4)	C(8)-C(8A)	142.1(4)
N(1)-C(5'')	146.3(4)	C(8A)-C(9)	135.7(4)
N(2)-C(12)	114.1(4)	C(8A)-C(10A)	151.2(5)
N(3)-C(13)	114.6(4)	C(9)-C(9A)	142.1(4)
C(1)-C(9A)	136.5(4)	C(10)-C(10A)	151.6(4)
C(1)-C(2)	142.5(4)	C(11)-C(13)	143.1(5)
C(2)-C(11)	136.8(4)	C(11)-C(12)	143.3(5)
C(2)-C(3)	148.8(5)	C(2')-C(3')	136.9(5)
C(3)-C(4)	151.8(4)	C(3')-C(4')	140.5(4)
C(4)-C(4A)	151.0(4)	C(4')-C(5')	137.0(4)
C(4A)-C(9A)	150.3(4)	C(1'')-C(2'')	151.5(5)
C(4A)-C(10)	151.0(4)	C(2'')-C(3'')	150.6(6)
C(5)-C(10A)	150.8(4)	C(3'')-C(4'')	149.9(6)
C(5)-C(6)	150.9(5)	C(4'')-C(5'')	150.8(6)

Tabelle 45: Gemessene Bindungswinkel von **11e**.

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(5')-S(1)-C(2')	92.3(2)	C(1)-C(9A)-C(4A)	121.0(3)
C(2')-N(1)-C(1'')	116.5(3)	C(9)-C(9A)-C(4A)	118.5(3)
C(2')-N(1)-C(5'')	117.2(3)	C(4A)-C(10)-C(10A)	113.8(3)
C(1'')-N(1)-C(5'')	114.0(3)	C(5)-C(10A)-C(8A)	110.4(3)
C(9A)-C(1)-C(2)	123.1(3)	C(5)-C(10A)-C(10)	114.3(3)
C(11)-C(2)-C(1)	120.4(3)	C(8A)-C(10A)-C(10)	111.0(3)
C(11)-C(2)-C(3)	120.9(3)	C(2)-C(11)-C(13)	122.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(3)	C(2)-C(11)-C(12)	121.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.4(3)	C(13)-C(11)-C(12)	116.1(3)
C(4A)-C(4)-C(3)	113.1(3)	N(2)-C(12)-C(11)	177.4(4)
C(9A)-C(4A)-C(4)	110.3(3)	N(3)-C(13)-C(11)	178.4(4)
C(9A)-C(4A)-C(10)	110.9(3)	C(3')-C(2')-N(1)	129.5(3)
C(4)-C(4A)-C(10)	114.4(3)	C(3')-C(2')-S(1)	110.5(2)
C(10A)-C(5)-C(6)	113.4(3)	N(1)-C(2')-S(1)	119.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	112.7(3)	C(2')-C(3')-C(4')	113.0(3)
C(8)-C(7)-C(5')	122.2(3)	C(5')-C(4')-C(3')	114.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.5(3)	C(4')-C(5')-C(7)	129.5(3)
C(5')-C(7)-C(6)	118.3(3)	C(4')-C(5')-S(1)	109.6(2)
C(7)-C(8)-C(8A)	124.9(3)	C(7)-C(5')-S(1)	120.8(2)
C(9)-C(8A)-C(8)	122.3(3)	N(1)-C(1'')-C(2'')	111.0(3)
C(9)-C(8A)-C(10A)	120.1(3)	C(3'')-C(2'')-C(1'')	112.0(4)
C(8)-C(8A)-C(10A)	117.6(3)	C(4'')-C(3'')-C(2'')	109.4(4)
C(8A)-C(9)-C(9A)	124.4(3)	C(3'')-C(4'')-C(5'')	111.0(4)
C(1)-C(9A)-C(9)	120.4(3)	N(1)-C(5'')-C(4'')	111.7(4)

7.1.4 2,4-Bis{[6-(2,2-dimethylpropyl)-3-ethyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden]methyl}cyclobutendiylum-1,3-diolat (49g) (s. Abb. 29, S. 132 und Abb. 32, S. 134)

Summenformel	$C_{34}H_{40}N_2O_2S_2$
Molmasse	572.80
Temperatur	143 (2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 1242.9 (1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1441.8 (1) \text{ pm}$ $\beta = 100.13 (3)^\circ$ $c = 1785.11 (2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3.1490 (6) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.208 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.201 mm^{-1}
F(000)	1224
Kristallgröße	$0.42 \times 0.31 \times 0.08 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	1.83 bis 26.37°
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	42373
Unabhängige Reflexe	6437 ($R_{\text{int}} = 0.1188$)
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.37^\circ$	99.9
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6437 / 0 / 369
Goodness-of-Fit an F^2	0.902
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0408, wR2 = 0.0800$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0865, wR2 = 0.0918$
Größtes Maximum und Minimum	309 und -211 e.nm^3

Tabelle 46: Gemessene Bindungslängen von **49g**.

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
S(1)-C(2)	174.7(2)	C(6')-C(7')	140.1(3)
S(1)-C(8)	175.4(2)	C(6')-C(15')	151.2(3)
S(2)-C(8')	175.0(2)	C(7)-C(8)	138.2(3)
S(2)-C(2')	175.3(2)	C(7')-C(8')	138.2(3)
O(1)-C(12)	123.5(2)	C(8)-C(9)	138.9(3)
O(2)-C(12')	123.0(2)	C(8')-C(9')	138.7(3)
N(1)-C(2)	136.5(2)	C(10)-C(11)	138.7(3)
N(1)-C(9)	139.6(2)	C(10')-C(11')	139.8(3)
N(1)-C(13)	147.5(2)	C(11)-C(12)	146.6(3)
N(2)-C(2')	136.7(2)	C(11)-C(12')	146.8(3)
N(2)-C(9')	139.6(2)	C(11')-C(12)	146.1(3)
N(2)-C(13')	146.9(2)	C(11')-C(12')	146.5(3)
C(2)-C(10)	138.3(3)	C(13)-C(14)	151.5(3)
C(2')-C(10')	138.1(3)	C(13')-C(14')	150.5(3)
C(4)-C(5)	138.0(3)	C(15)-C(16)	154.7(3)
C(4)-C(9)	139.3(3)	C(15')-C(16')	153.9(3)
C(4')-C(5')	138.3(3)	C(16)-C(19)	152.6(3)
C(4')-C(9')	138.8(3)	C(16)-C(17)	153.0(3)
C(5)-C(6)	139.6(3)	C(16)-C(18)	153.1(3)
C(5')-C(6')	139.5(3)	C(16')-C(17')	151.6(3)
C(6)-C(7)	140.0(3)	C(16')-C(18')	152.6(3)
C(6)-C(15)	150.5(3)	C(16')-C(19')	152.9(3)

Tabelle 47: Gemessene Bindungswinkel von **49g**.

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(2)-S(1)-C(8)	91.00(9)	C(4)-C(9)-N(1)	127.82(19)
C(8')-S(2)-C(2')	90.90(10)	C(8')-C(9')-C(4')	119.99(19)
C(2)-N(1)-C(9)	114.95(17)	C(8')-C(9')-N(2)	112.68(17)
C(2)-N(1)-C(13)	122.58(16)	C(4')-C(9')-N(2)	127.30(19)

Tabelle 47: Gemessene Bindungswinkel von **49g** (Forts.).

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(9)-N(1)-C(13)	121.86(16)	C(2)-C(10)-C(11)	127.24(19)
C(2')-N(2)-C(9')	114.43(17)	C(2')-C(10')-C(11')	126.60(19)
C(2')-N(2)-C(13')	123.13(17)	C(10)-C(11)-C(12)	129.42(19)
C(9')-N(2)-C(13')	122.43(17)	C(10)-C(11)-C(12')	140.75(19)
N(1)-C(2)-C(10)	124.80(18)	C(12)-C(11)-C(12')	89.72(16)
N(1)-C(2)-S(1)	110.73(14)	C(10')-C(11')-C(12)	139.38(19)
C(10)-C(2)-S(1)	124.47(15)	C(10')-C(11')-C(12')	130.54(19)
N(2)-C(2')-C(10')	125.44(18)	C(12)-C(11')-C(12')	90.07(16)
N(2)-C(2')-S(2)	110.89(14)	O(1)-C(12)-C(11')	136.93(19)
C(10')-C(2')-S(2)	123.66(16)	O(1)-C(12)-C(11)	132.77(19)
C(5)-C(4)-C(9)	118.1(2)	C(11')-C(12)-C(11)	90.13(16)
C(5')-C(4')-C(9')	118.3(2)	O(2)-C(12')-C(11')	133.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.93(19)	O(2)-C(12')-C(11)	136.32(19)
C(4')-C(5')-C(6')	122.62(19)	C(11')-C(12')-C(11)	89.92(16)
C(5)-C(6)-C(7)	118.09(19)	N(1)-C(13)-C(14)	111.90(17)
C(5)-C(6)-C(15)	120.53(18)	N(2)-C(13')-C(14')	112.25(18)
C(7)-C(6)-C(15)	121.37(19)	C(6)-C(15)-C(16)	116.62(17)
C(5')-C(6')-C(7')	118.13(19)	C(6')-C(15')-C(16')	117.13(18)
C(5')-C(6')-C(15')	121.50(18)	C(19)-C(16)-C(17)	109.52(19)
C(7')-C(6')-C(15')	120.32(19)	C(19)-C(16)-C(18)	109.46(18)
C(8)-C(7)-C(6)	119.45(19)	C(17)-C(16)-C(18)	108.47(19)
C(8')-C(7')-C(6')	119.47(19)	C(19)-C(16)-C(15)	110.89(18)
C(7)-C(8)-C(9)	121.48(18)	C(17)-C(16)-C(15)	111.23(17)
C(7)-C(8)-S(1)	127.42(16)	C(18)-C(16)-C(15)	107.21(18)
C(9)-C(8)-S(1)	111.08(15)	C(17')-C(16')-C(18')	109.33(18)
C(7')-C(8')-C(9')	121.44(18)	C(17')-C(16')-C(19')	109.1(2)
C(7')-C(8')-S(2)	127.44(16)	C(18')-C(16')-C(19')	108.5(2)
C(9')-C(8')-S(2)	111.08(15)	C(17')-C(16')-C(15')	111.05(18)
C(8)-C(9)-C(4)	119.98(19)	C(18')-C(16')-C(15')	108.31(19)
C(8)-C(9)-N(1)	112.19(17)	C(19')-C(16')-C(15')	110.57(18)

7.1.5 2,5-Bis(2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-5-yl)thiophen (37) (s. Abb. 33, S. 135)

Summenformel	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ S
Molmasse	398.55
Temperatur	173 (2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	$a = 1045.8 (1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 973.7 (2) \text{ pm}$ $\beta = 104.497 (9)^\circ$ $c = 1082.2 (1) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.0669 (2) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.241 Mg m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.166 mm ⁻¹
F(000)	424
Kristallgröße	0.80 × 0.40 × 10 mm
Gemessener Θ -Bereich	3.13 bis 27.50 °
Indexbereich	$-3 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 7, -14 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4396
Unabhängige Reflexe	4126 ($R_{\text{int}} = 0.0151$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4126 / 273 / 269
Goodness-of-Fit an F^2	0.959
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0313, wR2 = 0.0737$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0362, wR2 = 0.0754$
Größtes Maximum und Minimum	173 und -208e.nm ³

Tabelle 48: Gemessene Bindungslängen von **37**.

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
S-C(24)	173.60(18)	C(13)-C(14)	140.25(25)
S-C(27)	174.06(16)	C(14)-C(15)	139.78(26)

Tabelle 48: Gemessene Bindungslängen von **37** (Forts.).

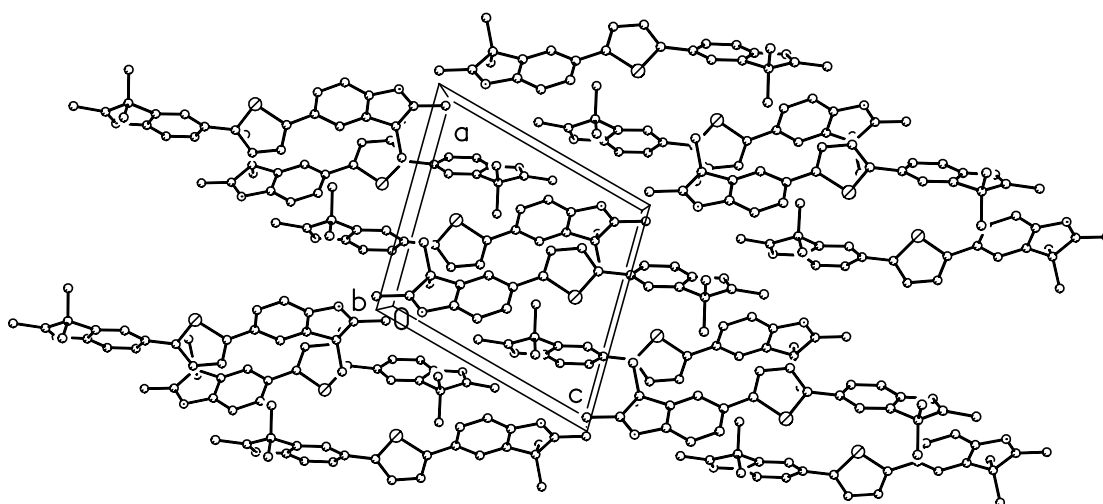
Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
N(1)-C(2)	128.80(24)	C(14)-C(24)	146.96(21)
N(1)-C(8)	143.75(21)	C(15)-C(16)	139.06(22)
C(2)-C(10)	149.45(21)	C(16)-C(17)	138.08(25)
C(2)-C(3)	153.14(24)	C(17)-C(18)	139.02(27)
C(3)-C(9)	151.40(22)	C(17)-N(2)	143.09(20)
C(3)-C(12)	152.05(28)	C(18)-C(20)	151.00(23)
C(3)-C(11)	153.88(22)	C(19)-N(2)	128.45(26)
C(4)-C(9)	137.51(22)	C(19)-C(23)	149.21(22)
C(4)-C(5)	142.08(22)	C(19)-C(20)	153.09(24)
C(5)-C(6)	139.30(27)	C(20)-C(22)	153.31(24)
C(5)-C(27)	146.72(21)	C(20)-C(21)	153.64(27)
C(6)-C(7)	139.50(24)	C(24)-C(25)	136.28(24)
C(7)-C(8)	138.39(24)	C(25)-C(26)	141.71(22)
C(8)-C(9)	138.59(24)	C(26)-C(27)	136.13(24)
C(13)-C(18)	138.09(19)		

Tabelle 49: Gemessene Bindungswinkel von **37**.

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(24)-S-C(27)	92.36(8)	C(16)-C(15)-C(14)	121.63(16)
C(2)-N(1)-C(8)	106.28(14)	C(17)-C(16)-C(15)	117.73(17)
N(1)-C(2)-C(10)	122.90(16)	C(16)-C(17)-C(18)	121.59(15)
N(1)-C(2)-C(3)	115.41(14)	C(16)-C(17)-N(2)	126.32(17)
C(10)-C(2)-C(3)	121.68(16)	C(18)-C(17)-N(2)	112.09(15)
C(9)-C(3)-C(12)	112.87(14)	C(13)-C(18)-C(17)	120.69(16)
C(9)-C(3)-C(2)	98.65(14)	C(13)-C(18)-C(20)	131.95(18)
C(12)-C(3)-C(2)	111.00(15)	C(17)-C(18)-C(20)	107.36(13)
C(9)-C(3)-C(11)	111.65(14)	N(2)-C(19)-C(23)	122.34(16)
C(12)-C(3)-C(11)	110.69(16)	N(2)-C(19)-C(20)	115.27(14)
C(2)-C(3)-C(11)	111.48(14)	C(23)-C(19)-C(20)	122.35(17)

Tabelle 49: Gemessene Bindungswinkel von **37** (Forts.).

Bindung	Bindungswinkel / °	Bindung	Bindungswinkel / °
C(9)-C(4)-C(5)	118.84(16)	C(18)-C(20)-C(19)	99.02(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.79(14)	C(18)-C(20)-C(22)	110.82(13)
C(6)-C(5)-C(27)	122.94(15)	C(19)-C(20)-C(22)	109.74(14)
C(4)-C(5)-C(27)	118.27(16)	C(18)-C(20)-C(21)	112.86(14)
C(5)-C(6)-C(7)	122.11(16)	C(19)-C(20)-C(21)	112.91(14)
C(8)-C(7)-C(6)	117.61(16)	C(22)-C(20)-C(21)	110.93(16)
C(7)-C(8)-C(9)	121.51(15)	C(25)-C(24)-C(14)	126.76(16)
C(7)-C(8)-N(1)	126.88(16)	C(25)-C(24)-S	110.35(12)
C(9)-C(8)-N(1)	111.61(14)	C(14)-C(24)-S	122.88(13)
C(4)-C(9)-C(8)	121.10(15)	C(24)-C(25)-C(26)	113.42(16)
C(4)-C(9)-C(3)	130.84(16)	C(27)-C(26)-C(25)	113.82(15)
C(8)-C(9)-C(3)	108.05(14)	C(26)-C(27)-C(5)	127.84(15)
C(18)-C(13)-C(14)	118.80(17)	C(26)-C(27)-S	110.04(12)
C(15)-C(14)-C(13)	119.51(15)	C(5)-C(27)-S	121.97(12)
C(15)-C(14)-C(24)	118.42(16)	C(19)-N(2)-C(17)	106.20(15)
C(13)-C(14)-C(24)	121.98(16)		

**Abb. 39:** Packungsbild von **37**.

8 Danksagung

Den folgenden Personen möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen:

Frau Prof. Dr. S. LASCHAT für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Erstgutachtens.
Herrn Prof. Dr. C. LAMBERT (Universität Ulm bzw. Würzburg) für seinen Hinweis auf die Exziton-Kopplungstheorie und seine Interpretation der Daten sowie für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Koreferats.

Frau Dr. K. LUKASZUK und Herrn C. KLEIN für die EOA Messungen sowie Herrn Prof. Dr. R. WORTMANN (Universität Mainz bzw. Kaiserslautern) für seine Unterstützung bei der Interpretation der Daten.

Den Herren Dr. A. FELDNER, Dr. D. SCHERER und R. DÖRFLER (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. SCHWOERER, Universität Bayreuth) für die DFWM und TPA Experimente. Besonderen „interdisziplinären“ Dank verdienen ANDREAS und vor allem DIETER für die zahlreichen Diskussionen per e-mail und Telefon.

Frau A. WABMANN und Herrn Dr. M. NIMTZ (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig) für die Aufnahme der MALDI-TOF Massenspektren.

Frau D. DÖRING, Herrn Dr. U. PAPKE und Herrn Dr. H.-M. SCHIEBEL für die EI und FAB Massenspektren sowie Herrn Dr. SCHIEBEL für die Interpretation der FAB MS Ergebnisse an den Quadrainen.

Frau I. KNUST (UV/Vis), Frau R. SABROTZKY (IR) und Frau K. KADHIM (UV/Vis und IR) für die Aufnahme der UV/Vis und IR-Spektren.

Frau P. HOLBA-SCHULZ für die Aufnahme der NMR-Spektren – und vor allem für ihre Geduld, so mancher „dünnen“ Lösung die erwünschten Signale zu entlocken! Herrn Prof. Dr. L. ERNST und Herrn Dr. T. RIECK für die Ratschläge und Unterstützung bei der Auswertung.

Frau I. DIX (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. G. JONES) für die Durchführung der Röntgentrukturanalysen und die Unterstützung bei der Interpretation; ganz besonders jedoch für ihre Mühe und ihren „grünen Daumen“, auch von **15** und **49g** vermeßbare Kristalle zu finden!

Den Herren T. KASCHNER, R. GRUB und M. KRUSE (Chemikalienlager), F. KAMPHENKEL und B. VOPEL (Glasausgabe), I. LIPPOK (Elektronikwerkstatt), W. KÜSTERMANN und H. SCHRÖPFER (Glaswerkstatt), B. HEINEMANN und J. GEBHARDT (Mechanikwerkstatt) für die exzellente Versorgung mit Chemikalien und Geräten und ihre freundliche Unterstützung bei den Problemen des Laboralltags.

Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. GRAHN: Frau R. BARBIERU, den Herren Dr. A. BAHL, Dr. H.-H. JOHANNES, Dr. M. KUSSLER, Dr. T. LAUE, Dr. H. NERENZ, M. BECKMANN, M. DÜMELAND, P. MAKEDONSKI, M. KRÖNER und D. REMMERS; sowie allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie der TU Braunschweig für die zahlreichen Diskussionen, ihre Hilfsbereitschaft und das nette Arbeitsklima. Besonderen Dank an MARTIN und (vor allen anderen!) an „h₂j“ für die schöne gemeinsame Zeit.

Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsvorhabens „Grundlagen und Anwendungen der kubischen optischen Nichtlinearitäten von Polymeren“.

Meinem Mentor Herrn Prof. Dr. WALTER GRAHN gebührt mein aufrichtiger Dank für die Themenstellung und seine Unterstützung bei der Bearbeitung. Besonders danke ich ihm für sein Interesse an den experimentellen Ergebnissen und für das in mich gesetzte Vertrauen bei der gemeinsamen Erstellung von Tagungsbeiträgen und Manuskripten. Prof. GRAHN hat die vorliegende Arbeit in dieser Form leider nicht mehr lesen können. Er verstarb am 15. August 2001.

9 Literaturverzeichnis

- [1] J. P. Hermann, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 5100–5102.
- [2] P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 660–669.
- [3] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; b) *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1–278; c) H. S. Nalwa, S. Miyata (Hrsg.), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1997**.
- [4] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 690–703.
- [5] R. Wortmann, D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1001–1006.
- [6] A. Feldner, Dissertation, Universität Bayreuth, **2001**.
- [7] T. Kogej, D. Beljonne, F. Meyers, J. W. Perry, S. R. Marder, J. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 1–6.
- [8] a) W. E. Moerner, S. M. Silence in Lit.^[3b], 127–155; b) B. Kippelen, K. Meerholz, N. Peyghambarian in Lit.^[3c], S. 465–513.
- [9] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Björklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, *11*, 320–330.
- [10] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637–10647.
- [11] S. Beckmann, K. H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 536–541, und darin zitierte Literatur.
- [12] C. R. Moylan, R. Wortmann, R. J. Twieg, I.-H. McComb, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 929–932.
- [13] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [14] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99–111.
- [15] C. W. Dirk, L.-T. Cheng, M. G. Kuzyk, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *43*, 27–36.
- [16] B. J. Orr, J. F. Ward, *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 513–526.
- [17] a) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703–10714; b) C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 215–220;

- c) M. Del Zoppo, C. Castiglioni, V. Gerola, P. Zuliani, G. Zerbi, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 308–317.
- [18] a) M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 531–537; b) M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 302–307.
- [19] P. Maslak, A. Chopra, C. R. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1471–1481.
- [20] J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 121–217.
- [21] a) A. Painelli, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 352–358; D. M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9987–9994.
- [22] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666–2682.
- [23] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 681–687.
- [24] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, in Lit.^[3b], 243–278.
- [25] a) E. A. Guggenheim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1949**, *45*, 714–720; b) F. Moll, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 853–859.
- [26] E. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, *10*, 541–545.
- [27] a) W. Liptay in *Excited States, Vol. 1* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, S. 129–229; b) W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 231–240; c) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305–314; d) R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 99–108.
- [28] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933–2936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2765–2768.
- [29] A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590–7599.
- [30] K. Lukaszuk, Dissertation, Universität Mainz, **1999**.
- [31] C. Klein, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, **2001**.
- [32] P. P. Ho, R. R. Alfano, *Phys. Rev. A* **1979**, *20*, 2170–2187.
- [33] M. Welscher, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **1998**.
- [34] a) S. Dähne, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 133–140; b) S. Dähne, *ibid.* **1970**, *10*, 168–183.
- [35] W. König, *J. Prakt. Chem. [2]* **1926**, *112*, 1–36.
- [36] G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273–328, und darin zitierte Literatur.

- [37] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 840–841.
- [38] G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz, H. J. Springer, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *41*, 5053–5059.
- [39] G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619–2620.
- [40] R. Raue, O. Riester in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. 1991, Bd. 16, S. 635–669.
- [41] a) S. Dähne, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 58–67; b) S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288–296.
- [42] S. Kulpe, A. Zedler, S. Dähne, K.-D. Nolte, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 865–872.
- [43] R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 1121–1130.
- [44] a) P. Scheibe, S. Schneider, F. Dörr, E. Daltrozzi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 630–638; b) E. Joerges, S. Schneider, F. Dörr, E. Daltrozzi, *ibid.* **1976**, *80*, 639–645.
- [45] G. W. Byers, S. Gross, P. M. Heinrichs, *Photochem. Photobiol.* **1976**, *23*, 37–43.
- [46] a) I. N. Zhmurova, Y. L. Slominskii, A. I. Tolmachev, R. I. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 1732–1736; (*J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1969**, *39*, 1697–1701); b) Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko, A. I. Tolmachev, *Zh. Org. Khim.* **1975**, *11*, 392–397; (*J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, *11*, 383–387).
- [47] a) G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3102–3108; b) G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1863–1866; c) G. Heilig, Dissertation, Universität Göttingen, **1986**.
- [48] I. Cabrera, O. Althoff, H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 43–45.
- [49] C.-F. Shu, Y.-C. Shu, Z.-H. Gong, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3284–3286.
- [50] E. Hendrickx, B. D. Günther, Y. Zhang, J. F. Wang, K. Staub, Q. Zhang, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 407–415.
- [51] A. Treibs, K. Jakob, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153–167.
- [52] G. Maahs, P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 927–931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 888–893.
- [53] A. Treibs, K. Jakob, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *712*, 123–137.
- [54] a) H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 581–582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 553–554; b) H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 541–572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 530–535.

- [55] a) R. West in *Oxocarbons* (Hrsg. R. West), Academic Press, New York, **1980**, S. 1–14; b) A. H. Schmidt, *ibid.*, S. 185–231.
- [56] K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449–486.
- [57] P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, R. A. Burt, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 530–536.
- [58] S. Yasui, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes and Pigments* **1988**, 10, 13–22.
- [59] E. Terpetschnig, H. Szmecinski, J. R. Lakowicz, *Anal. Chim. Acta* **1993**, 282, 633–641.
- [60] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475–1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1445–1472.
- [61] C. W. Dirk, W. C. Herndon, F. Cervantes-Lee, H. Selnau, S. Martinez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Velez, J. Zyss, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2214–2225.
- [62] J. H. Andrews, K. D. Singer, C. W. Dirk, D. L. Hull, K. C. Chuang, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3473, 68–78.
- [63] S. J. Pomfret, A. P. Monkman, E. E. Havinga, *Synth. Metals* **1996**, 78, 285–288.
- [64] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Metals* **1993**, 55–57, 299–306.
- [65] D. E. Lynch, U. Geissler, I. R. Peterson, M. Floersheimer, R. Terbrack, L. F. Chi, H. Fuchs, N. J. Calos, B. Wood, C. H. L. Kennard, G. J. Langley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 827–832.
- [66] A. Ajayaghosh, J. Eldo, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2595–2598.
- [67] N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 633–637.
- [68] K. Liang, M. S. Farahat, J. Perlstein, K. Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 830–831; b) J. Gerold, U. Holzenkamp, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2757–2763.
- [69] A. I. Kiprianov, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, 40, 594–607.
- [70] H.-H. Johannes, Dissertation, Universität Braunschweig, **2000**.
- [71] a) E. G. McRae, M. Kasha in *Physical Processes in Radiation Biology* (Hrsg.: L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg), Academic Press, New York, **1964**, S. 23–42; b) M. Kasha, *ibid.* S. 17–19; c) M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392; d) N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy – Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1983**, S. 304–363.

- [72] C.-F. Shu, W.-J. Tsai, A. K.-Y. Jen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7055–7058, und darin zitierte Literatur.
- [73] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes Structure and Properties*, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, **1991**, S. 22–38, und darin zitierte Literatur.
- [74] U. Lawrentz, Diplomarbeit, Universität Braunschweig, **1996**.
- [75] a) R. Lemke, *Synthesis* **1974**, 359–361; b) A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 178–181.
- [76] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 641, 1–39.
- [77] A.-C. Guevel, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 473–479.
- [78] a) J. E. McMurry, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 979–982; b) A. G. Martínez, R. Martínez Alvarez, M. M. Casado, L. R. Subramanian, M. Hanack, *Tetrahedron* **1987**, 43, 275–279.
- [79] C. J. Kowalsky, K. W. Fields, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 197–201.
- [80] Autorenkollektiv, *Organikum 18. Auflage 1990*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 559.
- [81] L. Hellermann, C. C. Porter, H. J. Lowe, H. F. Koster, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1890–1893.
- [82] H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 827–843.
- [83] D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 847–853.
- [84] J. A. Marshall, N. H. Andersen, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1292–1294.
- [85] W. F. Gannon, H. O. House, W. E. Parham, W. E. Noland, G. Meisters, A. M. Huffmann, *Organic Syntheses*, **1960**, 40, 41–42.
- [86] S. R. Marder, persönliche Mitteilung, **2002**.
- [87] R. E. Schmidt, B. Stein (I. G. Farbenindustrie), *DRP* 497503, **1930**, [*Chem. Abstr.* **1930**, 24, S. 3251].
- [88] Farbwerke Höchst, *DRP* 77818, **1893**, [*Chem. Zentralbl.* **1895**, 66, S. 247].
- [89] E. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1438–1442.
- [90] a) T. Suzuki, H. Ono, S. Aramaki, M. Yokoyama, Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd., *JP* 60,224674, **1984**, [*Chem. Abstr.* **1986**, 104: 196958b]; b) H. Nakasumi, Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd., *JP* 06,263,732, **1994**, [*Chem. Abstr.* **1995**, 122: 290847h].
- [91] J. Goerdeler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1958, Bd. 11/2, S. 591–640.

- [92] G. Palmisano, M. Santagostino, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2356–2366.
- [93] D. Peters, A. B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyc. Chem.* **1990**, 27, 2165–2173.
- [94] M.-F. Moreau, F. Lapalus, G. Meyniel, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **1974**, 9, 274–280.
- [95] a) G. Plancher, *Chem. Ber.* **1898**, 31, 1488–1499; b) F. Würthner, *Synthesis* **1999**, 2103–2113; c) C. H. Tilford, *J. Med. Chem.* **1971**, 14, 1020–1021.
- [96] C. Reichhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 715, 74–89.
- [97] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S.-I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1958–1969.
- [98] Lit.^[73], S. 107–123, und darin zitierte Literatur.
- [99] L. Dähne, G. Reck, *Z. Krist.* **1995**, 210, 40–43.
- [100] L. Dähne, G. Reck, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 735–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 690–692.
- [101] P. Groth, *Acta Chem. Scand.* **1987**, B41, 547–550.
- [102] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.
- [103] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Auto. News* **1993**, 8, 31–37.
- [104] G. Ruban, D. Zobel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 2632–2634.
- [105] J. F. Buschmann, G. Ruban, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1923–1927.
- [106] J. A. Potenza, L. Zyontz, W. Borowski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 193–199.
- [107] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091–1104.
- [108] R. Radeaglia, S. Dähne, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1970**, 312, 1081–1086.
- [109] J. Fabian, H. Hartmann in *Reactivity and Structure, Vol. 12: Light Absorption of Organic Colorants* (Hrsg.: K. Haffner, C. W. Rees, B. M. Trost, J.-M. Lehn, P. v. Ragué Schleyer, R. Zahradník), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1980**, S. 162–197.
- [110] V. Alain, L. Thouin, M. Blanchard-Desce, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, J. Müller, A. Fort, M. Barzoukas, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1210–1214.
- [111] M. Blanchard-Desce, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [112] S. R. Marder, C. B. Gormann, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006–3007.

- [113] H. Ma, A. K.-Y. Jen, J. Wu, X. Wu, S. Liu, C.-F. Shu, L. R. Dalton, S. R. Marder, S. Thayumanavan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2218–2225.
- [114] B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, L. Erskine, N. Peyghambarian, *Science* **1998**, *279*, 54–57.
- [115] D. Scherer, Dissertation, Universität Bayreuth, **2002**.
- [116] D. M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9987–9993.
- [117] A. Painelli, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 352–358.
- [118] C. Bubeck in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: G. Wegner, K. Müllen), VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto, **1998**, S. 449–478.
- [119] D. Scherer, A. Feldner, persönliche Mitteilung, **2001**.
- [120] W. v. Eggers Doering, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4288–4297.
- [121] a) M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. Ragué Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2459–2465, und darin zitierte Literatur; b) J. R. Reimers, J. S. Craw, N. S. Hush, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2778–2787, und darin zitierte Literatur.
- [122] L. Dähne, W. Grahn, C. Tanaka, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Ber.* **1994**, *27*, 893–896.
- [123] J. O. Morley, R. M. Morley, R. Docherty, M. H. Charlton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10192–10202.
- [124] W. Grahn, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1931–1939.
- [125] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961–994.
- [126] H.-M. Schiebel, H.-R. Schulten, *Biomed. Mass Spectrom.* **1982**, *9*, 354–362.
- [127] H.-M. Schiebel, W. Grahn, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [128] Y. Kobayashi, M. Goto, M. Kurahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 311–312.
- [129] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4226–4231.
- [130] R. E. Wingard, *IEEE Ind. Apl.* **1982**, *37*, 1251–1254.
- [131] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1160–1173.
- [132] J. Bernstein, E. Goldstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *164*, 213–229.
- [133] D. G. Farnum, M. A. Neumann, W. T. Suggs, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1974**, *4*, 199–212.
- [134] K. Y. Law, C. C. Chen, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2533–2538.
- [135] C. Lambert, persönliche Mitteilung, **1999**.

-
- [136] Lit.^[80], S. 638–659.
- [137] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- [138] S. Huenig, E. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 732, 7–25.

Lebenslauf

Name: Ulf Lawrentz
Geburtsdatum: 03.09.1968
Geburtsort: Varel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975–1979: Grundschule „Hoheellernschule“ in Leer
1979–1981: Orientierungsstufe „Osterstegschule“ in Leer
1981–1988: Gymnasium „Ubbo-Emmius-Gymnasium“ in Leer
19.05.1988: Abitur

Wehrdienst

01.07.1988–
30.06.1990: Soldat auf Zeit (Reserveoffizieranwärter) in der 3./Panzergrenadier-
bataillon 313 in Varel

Hochschulstudium

1990–1996: Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
12.11.1992: Diplomvorprüfung
25.08.1996: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Diplomarbeit mit dem Thema: „Maßgeschneiderte Polymethine für
kubisch nicht-linear optische Materialien“ bei Prof. Dr. W. Grahn
seit Oktober 1996: Anfertigung der Dissertation am Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig in der Arbeitsgruppe von Prof.
Dr. W. Grahn

Berufstätigkeit

01.10.1996–
28.02.2001: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig
ab 01.03.2001: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik
der Technischen Universität Braunschweig